Deutscher Bundestag
10. Wahlperiode

Drucksache 10/2602

11. 12. 84

Sachgebiet 212

Unterrichtung

durch die Bundesregierung

Formaldehyd

**Ein gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes,
der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes
unter Beteiligung der Bundesanstalt für Materialprüfung,
der Biologischen Bundesanstalt und des Vorsitzenden der Senatskommission
zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen
Forschungsgemeinschaft**

Zugeleitet mit Schreiben des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit vom 11. Dezember 1984.

Mitgearbeitet an diesem Bericht haben:

Joachim Abshagen, Armin Basler, Rolf Baß, Christhard Böhme, Sigbort Dobbertin, Manfred Fischer, Werner Grunow, Alfred Hildebrandt, Detlev Kayser, Jürgen Knebel, Anke Korte, Franz-Josef Kretschmer, Erdwin Lahmann, Eleftheria Lehmann, Wolfgang Lohrer, Stephan Madle, Hans-Jürgen Nantke, Thomas Neustadt, Klaus Olejniczak, Jürgen Peters, Elke Roßkamp, Rolf Sartorius, Ralf Schaaf, Volker Schmidt, Edith Seeber, Bernd Seifert, Günter Spicher, Burkhard Sträter, Johannes Ludwig Thron, Hartmut Uehleke, Beate Ulbrich, Peter Wardenbach, Jürgen Wegner, Uwe Wölcke, Achim Zesch.

Vorwort

Seit Jahrzehnten zählt Formaldehyd zu den wichtigsten organischen Grundstoffen der chemischen Industrie. Die Einsatzmöglichkeiten dieses Stoffes reichen in einer überaus breiten Palette vom Desinfektionsmittel bis zum Klebstoff bei Spanplatten.

Formaldehyd wird darüber hinaus in beträchtlichen Mengen als Schadstoff bei unvollständigen Verbrennungsvorgängen, wie z.B. in Automobilabgasen, freigesetzt. Formaldehyd ist in kleinsten Mengen auch als körpereigene Substanz beim Menschen zu finden.

Der erwünschten Wirkung als Desinfektionsmittel stehen schwerwiegende unerwünschte Wirkungen beim Menschen gegenüber. Akute Belastungen und Gefahren sind seit langem bekannt. In den vergangenen Jahren sind eine Reihe weiterer Verdachtsmomente auch bezüglich der Langzeitwirkung des Formaldehyd hinzugekommen. Formaldehyd erwies sich als Stoff, dem sowohl im Gesundheits- und Arbeitsschutz als auch im Umweltschutz besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden mußte.

Der Ende der siebziger Jahre erstmals geäußerte Krebsverdacht war schließlich letzter Anstoß für eine umfassende Bestandsaufnahme in den drei Behörden Bundesgesundheitsamt, Umweltbundesamt und Bundesanstalt für Arbeitsschutz. Die offenkundigen Risiken des Formaldehyd führten nicht nur in der Bundesrepublik Deutschland, sondern auch international zu einer intensiven Aufarbeitung des Wissens. Die dabei gewonnenen Erkenntnisse und Befunde haben ebenso Eingang in den vorliegenden Bericht gefunden wie Materialien der betroffenen Industrie.

Der Bericht enthält eine Vielzahl von Empfehlungen zu Maßnahmen, die die Risiken für die Bevölkerung entscheidend einschränken sollen. Nicht nur staatliche Instanzen, auch Anwender und Produzenten sind aufgefordert, ihren Beitrag zur Verringerung des Risikos zu leisten. Dies wäre praktizierte Vorsorge aus Verantwortung.

Die drei Ämter äußern sich hiermit erstmals in einem gemeinsamen Stoffbericht. Die Beteiligung der Biologischen Bundesanstalt und der Bundesanstalt für Materialprüfung wie auch des Vorsitzenden der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstreicht die Bedeutung, die der Formaldehyd-Problematik zugemessen wird. Die Senatskommission der DFG war an der Erarbeitung der umfangreichen Unterlagen nicht unmittelbar beteiligt. Ihr Vorsitzender, Professor Henschler, hat an Abstimmungsgesprächen teilgenommen. Die Kommission hat zwar nicht über den Text im einzelnen abgestimmt, trägt aber die Vorschläge zur Einstufung und zu den zu treffenden Maßnahmen voll mit, da sie der von ihr laufend fortgeschriebenen Bewertung in der MAK-Werte-Liste einschließlich Schutzmaßnahmen entsprechen.

Die Hauptlast der Arbeit für diesen Bericht haben unsere Mitarbeiter getragen. Hervorzuheben sind die Beiträge von Armin Basler, Rolf Baß und Volker Schmidt vom Bundesgesundheitsamt, Sigbort Dob-

bertin und Wolfgang Lohrer vom Umweltbundesamt und Peter Wardenbach von der Bundesanstalt für Arbeitsschutz. Ihnen und auch den anderen beteiligten Mitarbeitern sei für ihre Leistung gedankt.

Berlin, 1. Oktober 1984

K. Überla	W. Jeiter	H. von Lersner
Präsident des Bundesgesundheitsamtes	Präsident der Bundesanstalt für Arbeitsschutz	Präsident des Umweltbundesamtes

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	**Einleitung**	1
2.	**Stoffbeschreibung**	1
3.	**Analytik**	3
3.1	Probennahmen	3
3.2	Analysenverfahren	4
4.	**Produktion, Verwendungen, anwendungsspezifische Eigenschaften, Expositionsmöglichkeiten**	5
4.1	Aminoplaste (Harnstoff-Formaldehydharze und Melamin-Formaldehydharze)	7
4.2	Phenoplaste (Phenol-Formaldehydharze)	9
4.3	Polyoxymethylen (Polyacetal)	10
4.4	Weiterverarbeitung zu anderen Verbindungen	11
4.5	Medizinische und sonstige technische Verwendungen	11
4.5.1	Desinfektions- und Sterilisationsmittel	11
4.5.2	Arzneimittel	12
4.5.3	Kosmetika	12
4.5.4	Bedarfsgegenstände	13
4.5.5	Sonstige Produkte	13
5.	**Umweltbelastungen durch Formaldehyd**	13
5.1	Immissionen in der Atmosphäre	14
5.1.1	Bildungs- und Abbaumechanismen für Formaldehyd	14
5.1.2	Immissionsbegrenzungen	17
5.1.3	Immissionssituation in belasteten Gebieten	17
5.1.4	Zusammenfassende Beurteilung der Immissionssituation von Formaldehyd	21
5.2	Emissionen aus Anlagen und Möglichkeiten ihrer Verminderung	21
5.2.1	Emissionsbegrenzung bei genehmigungsbedürftigen Anlagen	23
5.2.2	Emissionsminderungstechniken	24
5.2.3	Emissionen in der chemischen Industrie	25
5.2.4	Emissionen in der Holzindustrie	26
5.2.5	Emissionen aus Feuerungsanlagen	27
5.2.6	Emissionen aus anderen Anlagen	29
5.2.7	Emissionen von Kraftfahrzeugen	29
5.2.8	Zusammenfassende Beurteilung der Emissionssituation von Formaldehyd	30
5.3	Luftbelastung in Innenräumen und an Arbeitsplätzen sowie Möglichkeiten ihrer Verminderung	31

		Seite
5.3.1	Luftbelastung durch Spanplatten in Innenräumen	33
5.3.2	Luftbelastung durch Aminoplast-Ortschäume in Innenräumen	39
5.3.3	Luftbelastung durch Zigarettenrauch in Innenräumen	40
5.3.4	Luftbelastung in Krankenhäusern (Desinfektion)	40
5.3.5	Luftbelastung an Arbeitsplätzen	45
5.3.6	Zusammenfassende Beurteilung der Situation in Innenräumen und an Arbeitsplätzen	47
6.	**Toxikokinetik und Biotransformation**	48
6.1	Formaldehyd-Aufnahme in den Organismus	48
6.2	Reaktionsweise und Biotransformationen von Formaldehyd im Organismus	49
6.3	Elimination von Formaldehyd aus dem Organismus	50
7.	**Akute Toxizität bei Tier und Mensch**	52
7.1	Tier	52
7.2	Mensch	52
8.	**Allergene Wirkung**	54
9.	**Reproduktions(Fortpflanzungs-)toxizität**	56
9.1	Tierexperimente	57
9.2	Interpretation der Tierexperimente	58
9.3	Studien am Menschen	58
10.	**Mutagenität und Zelltransformation**	59
10.1	Prokaryote Testsysteme	59
10.2	Niedere eukaryote Testsysteme	60
10.3	Säugerzelltestsysteme in vitro	60
10.4	Säugetiertestsysteme an Körper- und Keimzellen in vivo	61
10.5	Zelltransformationstestsysteme	62
10.6	Retrospektive Untersuchungen am Menschen	63
10.7	Interpretation der Befunde	63
11.	**Subchronische und chronische Toxizität**	64
11.1	Versuche am Tier	64
11.2	Interpretation der chronischen Tierversuche	65
11.3	Chronische Wirkung beim Menschen	65
11.4	Interpretation der Befunde beim Menschen	66
12.	**Kanzerogenität**	66
12.1	Tierstudien zur Erfassung des kanzerogenen Potentials	68
12.2	Ätiologie und Pathogenese der Tumoren	71
12.3	Epidemiologische Studien zur Erfassung des Krebsrisikos beim Menschen	72

		Seite
12.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der epidemiologischen Studien	76
12.5	Beurteilung des Krebsrisikos beim Menschen	77
12.6	Einstufung und Kennzeichnung nach dem Chemikaliengesetz	80
12.6.1	Einstufung als „krebserzeugend"	80
12.6.2	Einstufung und Kennzeichnung des verbleibenden Risikos	81
13.	**Nationale und internationale Regelungen zur Vorsorge gegen gesundheitliche Risiken durch Formaldehyd**	82
13.1	Emissionsbegrenzung für stationäre Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland	82
13.2	Immissionsgrenzwerte für die Atmosphäre (Außenluft) und für Innenräume	84
13.3	Grenzwerte am Arbeitsplatz	84
13.4	Begrenzung in Gewässern	85
13.5	Produktbezogene Regelungen	85
13.5.1	Spanplatten	85
13.5.2	Kosmetika	86
13.5.3	Schaumkunststoffe	86
13.5.4	Migrationsbegrenzungen für Lebensmittelbedarfsgegenstände	87
14.	**Schlußfolgerungen und Empfehlungen**	87
15.	**Zusammenfassung**	91
	Summary	96
16.	**Anhang**	101
	Literaturverzeichnis	109

1. Einleitung

Seit längerer Zeit sind Sensibilisierungen sowie Befindlichkeitsstörungen durch geringe Konzentrationen von Formaldehyd bekannt. Zusätzlich haben 1981 veröffentlichte Ergebnisse tierexperimenteller Studien mit Formaldehyd zu dem Verdacht eines krebserzeugenden Potentials geführt.

Diese Befunde zwingen — besonders im Hinblick auf die weite Verbreitung und Verwendung von Formaldehyd — zu einer umfassenden Risiko-Nutzen-Bewertung.

2. Stoffbeschreibung

CAS-Nummer: 50 — 00 — 0
IUPAC Nomenklatur: Formaldehyde

Synonyma:

deutsch: Ameisensäurealdehyd, Formylhydrat, Methanal, Methylaldehyd
englisch: formaldehyde, methanal, methylene oxide, oxymethylene, methylaldehyde, oxomethane.

Handelsnamen:

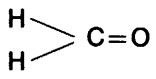
Formalin*: Formaldehyd solutus (Schering)
Formamint* Hals-Spray (Bauer & Cie; nicht mehr im Handel)
Formamint* Tabl.: an Milchzucker gebunden (Bauer & Cie; nicht mehr im Handel)
Lysoform*: 0,36 % (Lysoform, Schweiz)
Lysoform* (Lysoform)
Tannosynt: Mischpolykondensationsprodukt mit Kresol- und Phenolsulfonsäuren und Harnstoff als synthetischer Gerbstoff
Antverruc* (Vaubropharm)
Buraton Spray (Schülke & Mayr)
Fontenal Spray (Hefa-Frenon)
Incidin*, -GG, -GG 4, -M Spray: Lösung (Henkel)
Mutagrip* (Inst. Pasteur, Paris; Vertr.: H. Mack)
Mycatox* Liquidum, Salbe (Brenner)
Orisanetten: geb. an l-Ascorbinsäure (Saarstickstoff-Fatol)
Pedi Pax* (Rassau)
Recto-Serol*: in organischer Bindung (Merz)
Sandovac* (Sandoz)
Unguforte*: Azomethin mit Sulfanilamid (Heyl)
Vobaderm* (Schmidt von Bandel)
Wurm-Serol* (Merz)

(Pharmazeutische Stoffliste 4/1978)

* eingetragenes Warenzeichen

Eigenschaften

Der Formaldehyd ist ein einfach aufgebauter Stoff mit der Summenformel CH_2O und der Strukturformel



Unter normalen Bedingungen ist Formaldehyd ein farbloses, stechend riechendes Gas. Formaldehyd ist brennbar und bildet mit Luft explosible Gemische. In Wasser, Alkoholen und anderen polaren Lösemitteln ist Formaldehyd sehr gut löslich, seine Löslichkeit in unpolaren Flüssigkeiten, wie zum Beispiel Benzine oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, ist gering.

Handhabung und Verarbeitung von Formaldehyd erfolgen überwiegend als wäßrige Lösung oder in fester Form (Paraformaldehyd).

In wäßrigen Lösungen liegt Formaldehyd als Hydrat vor und neigt zur Polymerisation. Bei Raumtemperatur und Formaldehyd-Gehalten von 30 % und mehr fallen die Polymeren aus und trüben die Lösung. Die Handelsform ist eine mehr als 30 %ige wäßrige Lösung. Der Lösung wird im allgemeinen Methanol als Stabilisator zugegeben. Damit wird die Eigenpolymerisation zurückgedrängt. Die Methanolkonzentrationen können 5 - 15 % betragen. Die Konzentration anderer Stabilisatoren liegt bei einigen 100 ppm.

In fester Form werden Trioxan $(CH_2O)_3$ und der polymere Paraformaldehyd (mit 8 bis 100 Formaldehyd-Einheiten) gehandelt. Paraformaldehyd hat technische Bedeutung erlangt.

Bei Temperaturen über 150° C zersetzt sich Formaldehyd zu Methanol und Kohlenmonoxid. Hervorstechende Eigenschaft von Formaldehyd ist seine hohe Reaktivität. Mit anderen Stoffen reagiert Formaldehyd leicht zu einer Vielzahl möglicher Endprodukte.

Auch unter atmosphärischen Bedingungen ist die Stabilität von Formaldehyd gering. Er reagiert verhältnismäßig schnell mit Spurenbestandteilen und Verunreinigungen der Luft, so daß die Halbwertzeit in Stadtluft unter Sonneneinwirkung etwa eine bis zwei Stunden kaum überschreiten dürfte (Seiler, 1982).

Ähnlich leicht, wie Formaldehyd zu anderen Stoffen umgesetzt wird, kann er auch gebildet werden. Formaldehyd entsteht bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen, beim photochemischen Abbau organischer Spurenstoffe in der Luft, aber auch endogen im Organismus selbst, wo er ein wichtiges kurzlebiges Zwischenprodukt im intrazellulären C 1-Stoffwechsel darstellt (s. Kap. 6).

Eine Zusammenstellung von physikalisch-chemischen Daten, die für die Beurteilung von Formaldehyd unter Umweltgesichtspunkten wichtig sind, wird in Tabelle 3-1 gegeben.

Nach dem vereinfachenden Verteilungsmodell von Mackay und Paterson (1981) ergibt sich für Formaldehyd ein Schwerpunkt im Medium Wasser. Von der insgesamt in die Umwelt eingebrachten Menge Formaldehyd befinden sich danach im Gleichgewichtszustand weniger als ein Prozent in der Luft, der Rest befindet sich im Wasser.

Die ausgeprägte Reaktivität des Formaldehyds schließt eine Anreicherung in Böden, Sedimenten und Organismen aus. In Boden und Wasser wird er biologisch abgebaut.

Tabelle 3-1: Daten zur Beurteilung des Verhaltens von Formaldehyd in der Umwelt

Molekulargewicht	30,03 g/mol
relative Gasdichte (Luft = 1)	1,04
Festpunkt (Schmelzpunkt)	-118° C
Siedepunkt	- 19° C
Explosionsbereich in Luft	7 Vol% bis 73 Vol% 87 g/m³ bis 910 g/m³
Verteilungskoeffizient (P) Octanol/Wasser, lg P_{OW}	-1
Geschwindigkeitskonstante (k) der Reaktion mit OH-Radikalen, k_{OH}	$15 \cdot 10^{-18}$ m³/mol·s
Verteilung Wasser/Luft, Henry-Konstante H	0,02 Pa. m³/mol
Dampfdruck	1013 mbar bei - 19° C 526 mbar bei - 33° C
Umrechnung der Konzentrationen	1 ppm = 1,2 mg/m³ bei 25° C
Umrechnung der Einheiten	1000 µg = 1 mg

Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU (1984)

Die tatsächliche Verteilung von Formaldehyd wird allerdings dadurch beeinflußt, daß er in die Luft emittiert und in der Luft selbst gebildet wird; die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Luft und Wasser benötigt eine endliche Zeit, die durch die hohen Abbauraten des Formaldehyds verkürzt wird. Es ist davon auszugehen, daß Formaldehyd durch Niederschläge leicht aus der Luft entfernt wird.

3. Analytik

Zur Bestimmung von Formaldehyd sind zahlreiche Analysenverfahren bekannt. Der eigentlichen Analyse geht jedoch üblicherweise erst ein Probenahme- und/oder Probenvorbereitungsschritt voraus.

3.1 Probennahmen

Die Art der Probennahmen richtet sich danach, in welchem Medium Formaldehyd bestimmt werden soll. Für feste und flüssige Proben wird meist ein einfacher Extraktionsschritt ausreichend sein, während im Falle der Untersuchung von Luftproben im allgemeinen eine Anreicherung des Formaldehyds in einer wäßrigen Lösung oder an einer Festsubstanz erforderlich ist. Diese Anreicherung kann erfolgen, indem ein definiertes Luftvolumen durch ein spezielles Absorptionsmedium gesaugt wird (Aktivprobennahme) oder aber ein solches Medium als „Fänger" über einen definierten Zeitraum in die zu untersuchende Luft gebracht wird, wobei der Formaldehyd durch Diffussion aufgefangen wird (Passivprobennahme). Als Absorptionslösungen für die Aktivprobennahmen werden üblicherweise wäßrige Lösungen von Sulfit, 3-Methyl-2-benzothiazolonhydrazon

(MBTH), Chromotropsäure oder 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) verwendet (Stern, 1976). Bei der Passivprobennahme werden Triethanolamin (Prescher und Schöndube, 1983) und DNPH (Geisling et al., 1982) eingesetzt.

Für die Probennahme am Arbeitsplatz haben sich Sammelphasen wie Kieselgel, Aluminiumoxid, Chromosorb 102, Aktivkohle, zum Teil speziell behandelt, bewährt (DFG, 1982; NIOSH, 1977-1981).

3.2 Analysenverfahren

Die wohl gebräuchlichsten Analysenverfahren beruhen auf dem photometrischen Meßprinzip.

Bei den **Sulfit/Pararosanilin-Verfahren** (Lahmann und Jander, 1968; VDI 3484, Blatt 1) entsteht nach Zusatz der beiden Reagenzien zur Probelösung ein rotvioletter Farbstoff, dessen Intensität bei 570 nm gemessen wird. Die Nachweisgrenze ist je nach Verfahren unterschiedlich; beim VDI-Verfahren (VDI 3484, Blatt 1) liegt sie bei 0,3 μg/20 ml Probelösung, entsprechend 4μg/m^3 unter den in der Vorschrift angegebenen Verfahrensbedingungen (Probennahme über 30 min mit 2,5 l/min). Eine Störung durch SO_2 kann durch Zugabe von Tetrachloromercurat (II) zur Absorptionslösung verhindert werden.

Die Reaktion von Formaldehyd mit **Methylbenzothiazolonhydrazon (MBTH)** in Gegenwart von Eisen(III)-chlorid ergibt einen blauen Farbstoff, dessen Intensität bei 628 nm gemessen wird. Die Reaktion ist zwar für Formaldehyd nicht spezifisch, da auch andere Aldehyde erfaßt werden, jedoch ist die Reaktionsausbeute für Formaldehyd vergleichsweise wesentlich höher. Bei Vorgabe gleicher Mengen verschiedener Aldehyde ergibt sich daher für Formaldehyd der weitaus höchste Meßwert. Das Verfahren ist weniger empfindlich als das Sulfit/Pararosanilin-Verfahren.

Chromotropsäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, reagiert in stark schwefelsaurer Lösung mit Formaldehyd unter Bildung eines rotvioletten Farbstoffs (Absorptionsmaximum: 570-580 nm). Das Verfahren ist ebenfalls weniger empfindlich als das Sulfit/Pararosanilin-Verfahren. Bei einem Vergleich beider Verfahren bei Luftuntersuchungen wurde von Eckmann et al. (1982) im Labor gute Übereinstimmung erzielt, im Feld lieferte jedoch das Chromotropsäure-Verfahren höhere Werte. Als möglicher Grund für die Unterschiede wurde die Gegenwart von Tabakrauch und die Querempfindlichkeit des Pararosanilin-Verfahrens gegen SO_2 angeführt. Diese Beeinflussung durch SO_2 ist bei der VDI-Variante dieses Verfahrens ausgeschaltet (s.o.).

Mit **Acetylaceton** reagiert Formaldehyd in wäßriger Lösung in Gegenwart von Ammoniumionen nach dem Mechanismus einer Aldolreaktion (Hantzsche Reaktion) zu einem gelben Farbstoff (Absorptionsmaximum: 412 - 415 nm). Es können noch etwa 0,01 μg/ml Probelösung bestimmt werden. Die Reaktion kann auch zur fluorimetrischen Bestimmung von Formaldehyd verwendet werden, die wesentlich empfindlicher ist.

Formaldehyd bildet mit **Dinitrophenylhydrazin (DNPH)** das entsprechende gelbe Hydrazon, dessen Intensität bei 360 nm gemessen wird. Da andere Aldehyde und auch Ketone ebenfalls reagieren, ist

die Reaktion nur dann zur Formaldehyd-Bestimmung einsetzbar, wenn die Hydrazone getrennt werden können. Hierzu ist die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie geeignet. Das Verfahren wird durch die Trennung für Formaldehyd spezifisch und ist wesentlich empfindlicher als die photometrischen Verfahren. Die Hauptschwierigkeit bei seiner Durchführung liegt darin, den Blindwert niedrig und konstant zu halten.

Formaldehyd kann bei Vorliegen höherer Konzentrationen in der Luft auch mit sogenannten **Prüfröhrchen** (Leichnitz, 1982) bestimmt werden. Hierzu wird die Luft durch ein Glasröhrchen gesaugt, das ein Farbreagenz auf einem geeigneten Absorptionsmittel enthält. Die Länge der gebildeten Farbzone ist ein Maß für die Formaldehyd-Konzentration. Die Röhrchen sind auf unterschiedliche Konzentrationsbereiche ausgelegt. Eine Kontrolle des Grenzwertes für Innenluft von 0,1 ppm (s. Kap. 5.3) ist mit Prüfröhrchen nicht zuverlässig möglich.

Neben den genannten Verfahren sind zur Bestimmung von Formaldehyd in der Luft auch eine Reihe weiterer Meßprinzipien, wie z.B. die Polarographie oder die Gaschromatographie, eingesetzt worden; die entsprechenden Verfahren haben in der Praxis jedoch keine Bedeutung erlangt. Die Formaldehyd-Bestimmung mit Hilfe der Ionenchromatographie nach Oxidation von Formaldehyd zu Ameisensäure ist für Immissionsmessungen wegen ihrer geringen Empfindlichkeit nur bedingt geeignet.

In der Praxis wird für die Bestimmung von Formaldehyd in der Luft heute vorwiegend die photometrische Bestimmung nach dem Sulfit/Pararosanilin-Verfahren oder dem Chromotropsäure-Verfahren durchgeführt. In letzter Zeit sind auch Analysenautomaten auf der Grundlage eines dieser Meßprinzipien entwickelt worden.

Für die Arbeitsplatzüberwachung geeignete Analysenverfahren wurden von der DFG (1982) sowie von NIOSH (1977-1981) erarbeitet und empfohlen.

Ein speziell für die Bestimmung von Formaldehyd bei Prüfraumuntersuchungen im Zusammenhang mit der Spanplattenklassifizierung konzipiertes, kontinuierlich arbeitendes Meßgerät wurde von Menzel et al. (1981) beschrieben.

4. Produktion, Verwendungen, anwendungsspezifische Eigenschaften, Expositionsmöglichkeiten

Im folgenden sind Daten über die gezielte Herstellung und den Verbrauch von Formaldehyd zusammengestellt. Dabei ist zu beachten, daß dieser Bereich nur einen Teil des Emissionspotentials für Formaldehyd abdeckt. Daneben sind noch die Entstehung durch unvollständig ablaufende Verbrennungsprozesse und photochemischen Abbau organischer Stoffe in der Atmosphäre von Bedeutung, wie in Kap. 5.2 noch im einzelnen dargestellt wird.

Formaldehyd ist für eine Vielzahl von chemischen Reaktionen ein kostengünstiges Ausgangsprodukt und daher ein bedeutender Einsatzstoff der chemischen Industrie.

In der Bundesrepublik Deutschland existieren zur Zeit 14 Anlagen zur Herstellung von Formaldehyd mit einer Gesamtkapazität von knapp 800 000 t/a — bezogen auf den reinen Stoff (Technischer Überwachungsverein Rheinland, 1982). Auf die drei größten Hersteller — BASF, Bayer und Degussa — entfallen bereits etwa drei Viertel der Gesamtkapazität. Nach einer anderen Quelle werden die Kapazitäten wesentlich höher angegeben (SRI International, 1983). Die jährliche Produktion liegt bei etwa 500 000 t (1980 bis 1982). Diese Menge entspricht in etwa auch dem inländischen Verbrauch.

Die Palette von Produkten, die auf der Grundlage von Formaldehyd hergestellt werden, ist sehr vielfältig. In der Regel werden bis zu den Endprodukten mehrere Verfahrensschritte durchlaufen, in denen Formaldehyd zu anderen Verbindungen umgesetzt wird.

Einen Überblick der Einsatzgebiete hat Deppe (1982) gegeben (s. Tab. 4-1), Herstellungsverfahren und Kapazitäten werden in Tabelle 4-2 angegeben.

Tabelle 4-1: Einsatzgebiete (Auswahl) für Formaldehyd (Deppe, 1982)

FORMALDEHYD			
plus Harnstoff, Melamin u.a.	plus Phenol, Resorcin u.a.	plus Ammoniak	plus div. Stoffe
Aminoplaste	Phenoplaste	Hexamethylen-tetramin	sonstige Produkte
— Klebstoffe	— Klebstoffe	— Härtezusätze	— Spezialklebstoffe
— Papierharze	— Schichtpreß-stoffe	— Vulkanisations-zusatz	— Lackhilfsmittel
— Lackharze			— Schaumstoffe
— Preßmassen	— Lackharze	— Füllungsmittel	— Kunsthorn
— Schaumstoffe	— Preßmassen	— Medikamente	— Farbstoffe
— Textilhilfsmittel	— Schaumstoffe	— Fungizide	— Emulgatoren
— Düngemittel	— Gießharze	— Sprengstoffe	— Lösemittel
— Konservierungs-mittel	— Formsandbinder	— Konservierungs-mittel	— Lösungsvermittler
— Formsandbinder	— Schleifmittel-binder		
— Ionenaustauscher	— Gerbstoffe		

Insgesamt verteilt sich der Formaldehyd-Verbrauch in der Bundesrepublik Deutschland 1981/1982 auf die folgenden Bereiche (BASF, 1983 a):

— Aminoplastharze	48 %
— Phenoplastharze	8 %
— Polyacetal (Polyoxymethylen)	9 %
— Ausgangsprodukt für die chemische Synthese anderer organischer Verbindungen	29 %
— Sonstiges	6 %

Tabelle 4-2: Herstellung von Formaldehyd (Technischer Überwachungsverein Rheinland, 1982)

Formaldehyd wird durch Oxidation von Methanol nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt:

Silberkatalysatorverfahren:	Oxidation an Silberkristallen oder Silbernetzen bei 600 bis 720° C
Metalloxidkatalysatorverfahren:	Oxidation an Eisen- und Molybdänoxiden bei 270 bis 380° C

Produktionsanlagen in der Bundesrepublik Deutschland:

Betreiber	Ort	Verfahren	Kapazität t CH_2O/a
BASF AG	Ludwigshafen	Silber	400 000
Bayer AG	Leverkusen	Silber	50 000
	Uerdingen	Silber	45 000
Casella AG	Ffm-Höchst	Silber	10 000
Degussa AG	Mainz-Mombach	Silber	40 000
	Bruchhausen	Silber	70 000
Deutsche Texaco	Moers	Silber	7 500
Moralt-Werke	Bad Tölz	Silber	5 000
	Peiting	Silber	10 000
Bakelite GmbH	Duisburg	Metalloxid	18 500
Chemische Werke Saar-Lothringen	Perl	Metalloxid	40 000
GAF-Hüls	Marl	Metalloxid	25 000
Hoechst AG	Hamburg	Metalloxid	10 000
Ticona	Kelsterbach	Metalloxid	40 000

4.1 Aminoplaste (Harnstoff-Formaldehydharze und Melamin-Formaldehydharze)

Durch Umsetzung von Formaldehyd mit Harnstoff oder Melamin werden Harnstoff-Formaldehyd- (UF von Urea-Formaldehyde) bzw. Melamin-Formaldehydharze (MF) hergestellt (Kondensation). Diese Kunstharze werden in unterschiedlichen Kondensationsgraden als Pulver oder als Lösung an weiterverarbeitende Betriebe geliefert.

Etwa 70 % der gesamten Aminoplastproduktion 240 000 t Formaldehyd/Jahr) werden als Leimharz (Klebstoffe, s. Tab. 4-1) für die **Herstellung von Spanplatten** verwendet. Dabei handelt es sich überwiegend um Harnstoff-Formaldehydharze, die zwar eine geringere, aber für die Verwendung im Trockenen unter Dach ausreichende Feuchtfestigkeit aufweisen und kostengünstig sind. Etwa 10 % der eingesetzten Leimharze sind Melamin-Formaldehydharze, die in unterschiedlichen Abmischungen mit Harnstoffharzen eingesetzt werden. Melaminharze sind feuchtigkeitsbeständiger als Harnstoffharze, aber auch teurer.

Die vergleichsweise geringe Stabilität der Harnstoff-Formaldehydharze führt durch Umkehrung der Kondensation (Hydrolyse) dazu, daß das fertige Produkt noch über längere Zeit, z.T. über Jahre, Formaldehyd freisetzen kann (s. Kap. 5.3.1). Daneben kann auch die Produktion unter Formaldehyd-Überschuß die Ursache für Formaldehyd-Freisetzung sein (Deppe, 1982). Melamin-Formaldehydharze sind wesentlich stabiler und führen zu keiner nennenswerten Freisetzung von Formaldehyd (Deppe, 1984).

Aminoplaste dienen auch als Leime für **Sperrholz** und für die Herstellung von Möbeln. Aminoplastgetränkte **Papiere** mit hohem Anteil an Melamin-Formaldehydharzen werden zur Oberflächenbeschichtung von Spanplatten und ähnlichen Werkstoffen verwendet. In der **Papierindustrie** werden Aminoplaste zur Erhöhung der Naßfestigkeit bestimmter Papiersorten eingesetzt.

Harnstoff-Formaldehydharze werden als **Ort- oder Montageschäume** zur Wärmeisolation von Gebäuden und im Bergbau unter Tage eingesetzt, wobei Hohlräume an Ort und Stelle verschäumt werden. Derartige Schäume können auch noch nach Fertigstellung Formaldehyd abgeben (s. Kap. 5.3.2).

Sehr niedrig kondensierte Aminoplaste dienen als **Textilhilfsmittel** zur Knitterfrei- und Pflegeausrüstung von **Baumwolle und Mischtextilien mit Kunstfasern**. Für die USA wird angenommen (CPSC, 1979), daß etwa 85 % aller Textilien für Bekleidungsartikel auf diese Weise ausgerüstet werden. In diesem Bereich werden besonders stabile Aminoplaste eingesetzt, um sicherzustellen, daß sie im Laufe der Lebensdauer der Artikel nicht zerfallen. In solchen Textilien konnten Formaldehyd-Gehalte von 1 bis 3 000 mg/kg nachgewiesen werden (Schorr, 1974; Schorr et al., 1974). Rückstände von **freiem** Formaldehyd aus der Produktion können bei der Textilveredelung durch Hitzebehandlung beim Waschen weitgehend entfernt werden. Die Verarbeitung der Ausrüstungsmittel in der Textilindustrie soll nach Bille (1981) in den letzten 10 Jahren so verbessert worden sein, daß Textilien, die nach dem modernen Stand der Technik mit Formaldehyd-haltigen Ausrüstungsmitteln behandelt sind, nur so wenig Formaldehyd in freier Form enthalten, daß damit keine Formaldehyd-Allergie erzeugt werden kann (s. Kap. 8).

Ähnliche Verbindungen wie bei der Textilveredelung werden beim **Gerben von Leder** verwendet.

Ein weiterer Anwendungsbereich für Aminoplaste sind durch Heißverformen hergestellte **härtbare Formmassen**, die mit Füllstoffen wie Gesteinsmehl, Fasern, Holzmehl oder Zellstoff versetzt sind. Sie werden in der Elektrotechnik (Lichtschalter, Steckdosen, Teile von Elektromotoren), im Maschinenbau, in der Kraftfahrzeugindustrie und für Haushaltsgeräte (Campinggeschirr, Teile von elektrischen Haushaltsgeräten, Lampen, Teile für den Sanitärbereich) verwendet.

In der **Lackindustrie** werden Aminoplaste als Bestandteile der Lackbindemittel spezieller Lacke (z.B. Automobillackierung) verwendet (s. Kap. 4.5.5).

Im Bereich der **Landwirtschaft** werden Aminoplastschäume in Böden eingearbeitet und dienen der Verbesserung der Bodenstruktur und der Erhöhung der Wasserkapazität.

Pulverisierte Aminoplastschäume finden Anwendung als medizinische und kosmetische Hilfsstoffe.

Im Haushalt werden Aminoplaste als **Konservierungsmittel** und Aminoplastschaumharze in **Teppichreinigern** verwendet.

Einen Überblick über die Verwendungsbereiche der Aminoplaste geben die Tabellen 4-3 und 4-4.

Tabelle 4-3: Verwendungsbereiche für Harnstoff-Formaldehydharze (BASF, 1983a)

Bereich	Anteil in % am Harzverbrauch	Gesamtverbrauch Formaldehyd *
Leimharze für Holzwerkstoffe, vor allem für Spanplatten (Klebstoffe)	80	32
Papierveredelung	4	1,6
Härtbare Formmassen für Kunststoffartikel	4	1,6
Textilveredelung	3	1,2
Tränkharze für Beschichtungen u.ä.	2	0,8
Schaumharze	2	0,8
davon für		
Gebäudeisolierung	0,2	
Bergbau	1,0	
Bodenverbesserung	0,4	
Teppichreiniger	0,3	
Sonstiges	0,1	
Lackrohstoffe	2	0,8
Bindemittel für Fasermatten u.ä.	1	0,4
Gießereiharze	1	0,4
Sonstiges	1	0,4
	Σ = 100 %	

* 100 % = 500 000 t

Tabelle 4-4: Verwendungsbereiche für Melamin-Formaldehydharze (BASF, 1983a)

Bereich	Anteil in % am Harzverbrauch	Gesamtverbrauch Formaldehyd *
Leimharze für Holzwerkstoffe, vor allem für Spanplatten (Klebstoffe)	30	2,4
Tränkharze für Beschichtungen	36	2,9
Härtbare Formmassen für Kunststoffartikel	10	0,8
Lackrohstoffe	8	0,6
Papier- und Textilveredelung	5	0,4
Sonstiges	11	0,9
	Σ = 100 %	

* 100 % = 500 000 t

4.2 Phenoplaste (Phenol-Formaldehydharze)

Phenoplaste sind Kunstharze, bei denen Formaldehyd mit Phenolen kondensiert wird. Als phenolische Komponenten finden Phenol, Resorcin und Kresole Anwendung.

Wegen der stabileren Phenol-Formaldehyd-Bindung ist bei Endprodukten aus Phenoplasten nicht damit zu rechnen, daß bei der Verwendung Formaldehyd freigesetzt wird (s. Kap. 5.3.1), sofern kein freies Formaldehyd vorliegt.

Wie bei den Aminoplasten ist die **Holzindustrie** ein wichtiger Abnehmer. Etwa ein Fünftel der gesamten Produktion wird vor allem als Kleber zur Herstellung von **Spanplatten** und **Sperrholz** mit erhöhter Feuchtebeständigkeit verwendet (s. Tab. 4-1).

Weitere Anwendungsgebiete von größerer Bedeutung sind die Herstellung von härtbaren **Formmassen für Kunststoffartikel** ähnlich denen, wie sie aus Aminoplastformmassen hergestellt werden, sowie der Einsatz als Rohstoff für **Lackbindemittel**.

Bei der Produktion von Isolierstoffen aus Steinwolle oder Glasfasern, von Bremsbelägen und Schleifmaterialien sowie von Schichtpreßstoffen werden Phenoplaste als **Bindemittel** verwendet.

In Gießereien dienen Phenoplaste als **Bindemittel** für Formsande. Einen Überblick über die Verwendungsbereiche der Phenoplaste gibt die Tabelle 4-5.

Emissionen treten bei der Verarbeitung von Phenoplasten unter erhöhter Temperatur auf. Phenol- und Formaldehyd-Emissionen aus Gießereien oder Anlagen zur Herstellung von Fasermatten und Reibbelägen haben bereits in zahlreichen Fällen zu Beschwerden wegen Geruchsbelästigungen geführt (s. Tab. 5-1).

Tabelle 4-5: Verwendungsbereiche für Phenoplaste (BASF, 1983a)

Bereich	Anteil in % am Harzverbrauch	Gesamtverbrauch Formaldehyd *
Härtbare Formmassen für Kunststoffartikel	23	1,8
Leimharze für Holzwerkstoffe, vor allem für Spanplatten (Klebstoffe)	20	1,6
Bindemittel für Steinwolle, Glaswolle u.ä.	17	1,4
Lackrohstoffe	14	1,1
Gießereiharze	7	0,6
Tränkharze für Beschichtungen z.B. für Schichtpreßstoffe	4	0,3
Bindemittel für Schleifmaterialien z.B. Schmirgelpapier	3	0,2
Bindemittel für Reibbeläge z.B. Bremsbeläge	3	0,2
Kautschukchemikalien	2	0,2
Sonstiges	7	0,6
	Σ = 100 %	

* 100 % = 500 000 t

4.3 Polyoxymethylen (Polyacetal)

Polyoxymethylene (POM) sind ein weiterer Kunststofftyp, der unter Polymerisation von Formaldehyd hergestellt wird.

Wie bei Phenoplast-Produkten ist auch bei Artikeln aus Polyoxymethylen nicht mit einer Formaldehyd-Abgabe zu rechnen.

Polyoxymethylene zeichnen sich im Vergleich zu anderen Kunststoffen durch besondere Härte, Zähigkeit und Beständigkeit aus und haben daher in vielen Bereichen Anwendung gefunden, für die bisher metallische Materialien verwendet wurden.

Im einzelnen werden aus Polyoxymethylenen mechanisch oder thermisch besonders belastete Teile für den Kraftfahrzeug- und allgemeinen Maschinenbau, für die Feinwerk- und Nachrichtentechnik, für Haushaltsgeräte und Sanitärarmaturen hergestellt.

4.4 Weiterverarbeitung zu anderen Verbindungen

Formaldehyd ist ein wichtiges Ausgangsprodukt bei der industriellen Synthese einer Reihe von organischen Verbindungen. Von den 29 % der gesamten Formaldehyd-Produktion, die von der chemischen Industrie weiterverarbeitet werden, entfallen auf die Herstellung von (BASF, 1983 a)

— 1,4-Butandiol	10 %
— Pentaerythrit	6 %
— Methylendiphenyldiisocyanat	5 %
— Trimethylolpropan und Neopenthylglykol	4 %
— Hexamethylentetramin	2 %
— Komplexbildner (NTA, EDTA)	2 %.

4.5 Medizinische und sonstige technische Verwendungen

Gemessen an der Kunstharzherstellung und der Weiterverarbeitung zu anderen Verbindungen haben die medizinischen und sonstigen technischen Verwendungsbereiche mit etwa 6 % einen relativ geringen Anteil. Ihre Bedeutung für die Formaldehyd-Belastung des Menschen ist allerdings groß, weil er entweder chemisch ungebunden ist und deshalb leicht freigesetzt wird und in hoher Konzentration auf den Menschen einwirken kann (z.B. Desinfektion), oder weil er als Konservierungsmittel über zahlreiche Bedarfsgegenstände und Kosmetika viele Menschen erreicht. Es gibt andere Konservierungsstoffe, die Formaldehyd im Hinblick auf seine konservierenden Eigenschaften ersetzen könnten, jedoch sind die toxikologischen Kenntnisse, besonders im Bereich der Langzeittoxizität und Karzinogenität für diese Stoffe noch zu gering.

Verwendungsbeispiele sind in Tabelle 4-6 zusammengestellt.

4.5.1 Desinfektions- und Sterilisationsmittel

Formaldehyd ist ein wichtiger Wirkstoff in Desinfektionsmitteln (s. Kap. 5.3.4). Die Desinfektionsmittel dienen allgemein zur Abtötung und Inaktivierung von Mikroorganismen, insbesondere von Krankheitserregern, zur Verhütung und Bekämpfung von Seuchen und Krankenhausinfektionen (Bundesgesundheitsbl. 25, 1982). Formaldehyd-haltige Mittel kommen als konzentrierte Lösungen in den Handel und sind vom Verwender auf die Gebrauchskonzentration zu verdünnen. Die Konzentrate enthalten zumeist 6 bis 10 % Formaldehyd, selten bis zu 30 %. Der Formaldehyd-Gehalt der Verdünnungen liegt zwischen 0,3 und 0,5 %, in Ausnahmefällen bei 0,9 %. Durch die Anwendung dieser Lösungen sollen Krankheitserreger an unbelebten Oberflächen abgetötet werden. Der erhaltene Effekt ist proportional der Konzentration an Formaldehyd, seiner Einwirkungsdauer und der Temperatur (Spicher u. Peters, 1981).

Die zu desinfizierenden Objekte werden entweder in die Formaldehyd-Lösungen eingelegt (Wäschedesinfektion in Waschmaschinen) oder mit Lösungen abgewischt bzw. besprüht (Oberflächendesinfektion). Bei der raumumfassenden Desinfektion wird eine Formal-

Tabelle 4-6: Verwendung Formaldehyd-haltiger Produkte im medizinischen und sonstigen technischen Bereich (unter Verwendung von Angaben der BASF (1983 a))

Bereich	Verwendung
Chemische und pharmazeutische Industrie	Zwischenprodukt bei der Herstellung von Farbstoffen, Vitaminen, Riechstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Düngemitteln u.a.
Kosmetikindustrie	Konservierungsmittel in Seifen, Deodorants, Schampoos u.a.; Zusatz zu Nagelhärtern und Mundpflegemitteln
Zuckerindustrie	Infektionsinhibitor bei der Saftgewinnung
Medizin	Desinfektion, Sterilisation, Konservierung von Präparaten
Erdölindustrie	Biozid in Bohrflüssigkeiten; Hilfsmittel bei der Raffination
Landwirtschaft	Getreidekonservierung, Saatgutbeize, Bodenentseuchung, Fäulnisschutz für Tiernahrung
Gummiindustrie	Biozid in Latex, Klebrigmacher, Zusatz zu Antioxidantien auch in synthetischem Gummi
Metallindustrie	Korrosionsinhibitor, Hilfsmittel bei der Verspiegelung und Elektroplatierung
Lederindustrie	Zusatz zu Gerbungsflüssigkeiten
Nahrungsmittelindustrie	Konservierung getrockneter Nahrungsmittel, Desinfektion von Behältern, Konservierung von Fisch und bestimmter Öle und Fette, Modifikation der Stärke für Kaltquellung
Holzindustrie	Konservierungsmittel
Photoindustrie	Entwicklungsbeschleuniger, Härter für Gelatineschicht

dehyd-Lösung verdampft oder vernebelt. Auf einem ähnlichen Prinzip beruht die sogenannte Formaldehyd-Kammerdesinfektion bzw. Gassterilisation. Dabei wird ein Gemisch aus Formaldehyd und Wasserdampf in eine spezielle gasdichte Kammer eingeleitet, in der sich das zu desinfizierende bzw. zu sterilisierende Gut befindet. Diese Methode wird auch bei der Desinfektion von Inkubatoren für Frühgeborene angewendet.

4.5.2 Arzneimittel

Formaldehyd-haltige Arzneimittel werden zur Desinfektion von gesunder und kranker Haut und Schleimhaut angeboten. Außerdem wird Formaldehyd Arzneimitteln als Konservierungsmittel zugesetzt.

4.5.3 Kosmetika

In Kosmetika ist Formaldehyd als Konservierungsmittel und in Nagelhärtern zugelassen. In Spuren kann er auch durch seine Verwendung zur Gerätedesinfektion in kosmetische Mittel gelangen. Nach den Vorschriften der Kosmetik-Verordnung beträgt der Höchstgehalt allgemein 0,2 %, in Mundpflegemitteln 0,1 % und in Nagelhärtern 5 % (s. Kennzeichnungspflicht in Kap. 13.5.2).

Darüber hinaus werden Formaldehyd-haltige Produkte zu anderen Zwecken, wie schweißhemmende Mittel und Hauthärter, benutzt.

Formaldehyd gilt einer Reihe anderer Konservierungsmittel als überlegen, insbesondere in Produkten mit hohem Wasseranteil, wie

z.B. Haarwaschmitteln. Als Konservierungsmittel zugesetzt, sorgt Formaldehyd für die Keimfreimachung der Zubereitung, verhindert eine mikrobielle Kontamination während der Fertigung und Abfüllung, eine Vermehrung vorhandener Restkeime während der Lagerung und eine erneute Kontamination während der Benutzung.

4.5.4 Bedarfsgegenstände

Als Konservierungsmittel wird Formaldehyd auch in vielen Bedarfsgegenständen, die prinzipiell vom Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz erfaßt werden können, eingesetzt. Als Beispiele sind zu nennen: Haushaltsreiniger, Geschirrspülmittel, Weichspüler, Schuhpflegemittel, Autopflegemittel, Pflegemittel für Teppiche usw. Dabei liegt die Formaldehyd-Konzentration in den Produkten in der Regel unter 1 %. Viele Mittel werden vor der Anwendung zusätzlich erheblich verdünnt. In desinfizierenden Reinigungsmitteln können aber auch höhere Formaldehyd-Konzentrationen (7,5 %) vorkommen.

Die Verwendung von Formaldehyd in Bedarfsgegenständen dient in den meisten Fällen dem Schutz dieser Produkte vor mikrobiellem Verderb.

Der Gebrauch von Formaldehyd im Haushalt zu desinfizierenden Zwecken außerhalb der Bekämpfung von Infektionskrankheiten oder z.B. bei der Haustierhygiene scheint entgegen anderslautenden Werbeaussagen nach Ansicht vieler Hygieniker nicht erforderlich zu sein.

4.5.5 Sonstige Produkte

Formaldehyd findet in weiteren Produkten des Haushalts Verwendung, die nicht vom Lebensmittel- und Bedarfsgegenständegesetz erfaßt werden. Formaldehyd ist z.B. in Fußbodenklebern, als fungizides und bakterizides Konservierungsmittel für Papier und Leder sowie in Farbstoffen, in Holzschutzmitteln, in Parkettversiegelungen usw. enthalten (s. auch Tab. 4-1). Hier kommt es sowohl in wäßriger Lösung als auch in Form von Harnstoff-Formaldehydharzen vor.

In Lackhilfsmitteln ist Formaldehyd u.a. in Reaktivharzen (Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd, Benzoguanamin-Formaldehydharze, sowie Polymere auf Basis Methylolacryl- bzw. Methylolmethacrylamid) enthalten, die die Aushärtung der Lacke steuern und mit entscheidend für die Oberflächenbeschaffenheit der lackierten Produkte sind. Die dabei eingesetzten Harze haben einen Gehalt an freiem Formaldehyd von bis zu 4 %, entsprechend bis zu 1 % in den gebrauchsfertigen Lacken. Dieser freie Formaldehyd wird beim Lackieren emittiert. Durch thermische Zersetzung der Harze beim Einbrennen der Lacke kann zusätzlich Formaldehyd freigesetzt werden.

5. Umweltbelastungen durch Formaldehyd

Die Belastung des Menschen durch Formaldehyd aufgrund seines gezielten Einsatzes geschieht weit überwiegend über die Luft. Diese Bereiche sind für die Atmosphäre in Kap. 5.1 und 5.2 sowie für Innenräume und Arbeitsplätze in Kap. 5.3 hinsichtlich der möglichen Expositionsmengen beschrieben.

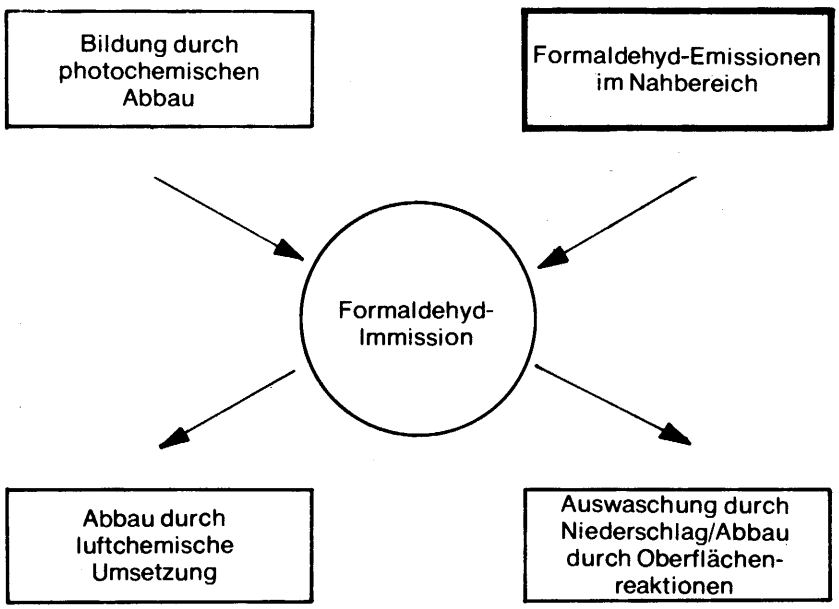
Lediglich bei Anwendung von Kosmetika sowie teilweise von Desinfektions- und Sterilisationsmitteln erhält die Aufnahme über die Haut gewisse Bedeutung. Quantitative Angaben zu dieser Frage liegen nicht vor. Die Problematik von Desinfektions- und Sterilisationsmitteln wird in Kapitel 5.3.3 beschrieben.

5.1 Immissionen in der Atmosphäre

5.1.1 Bildungs- und Abbaumechanismen für Formaldehyd

Die Immissionssituation (Immission = Einwirkung auf Menschen u.a.) von Formaldehyd wird durch verschiedene Faktoren bestimmt. Abbildung 5-1 gibt einen Überblick über die Vorgänge, die zur Formaldehyd-Immission beitragen können.

Abbildung 5-1: Einflußfaktoren auf die Formaldehyd-Immission



Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU (1984)

Bildung durch photochemischen Abbau organischer Stoffe

In der Atmosphäre werden organische Verbindungen unter dem Einfluß der Sonnenstrahlung und unter Mitwirkung von Stickstoffdioxid zu Photooxidantien umgesetzt. Diese Photooxidantien sind ein Gemisch unterschiedlicher Stoffe. Pflanzenschädigende Wirkungen sind bereits bei geringen Konzentrationen möglich; in höheren Konzentrationen sind sie die Ursache des photochemischen Smogs.

Auch Formaldehyd entsteht als Zwischenprodukt beim photochemischen Abbau organischer Luftverunreinigungen.

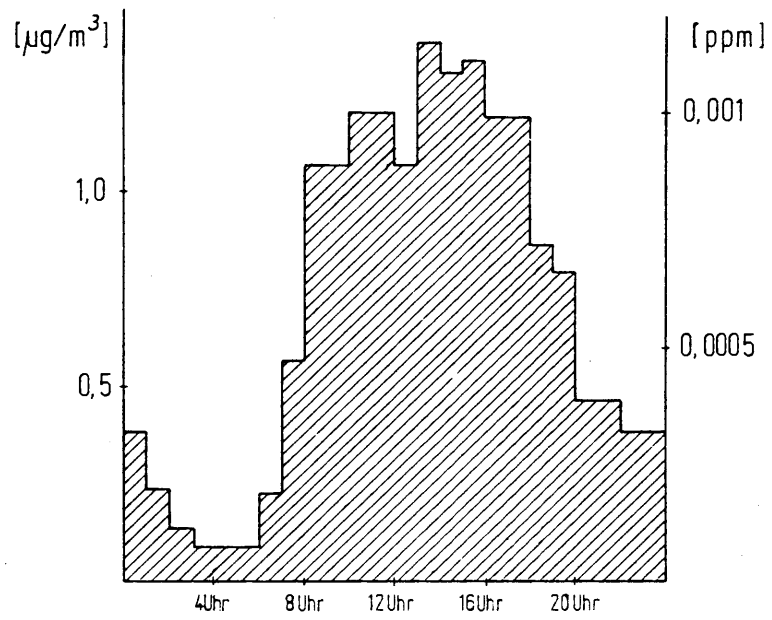
In jüngster Zeit wurden Überlegungen angestellt, inwieweit Formaldehyd indirekt zur Übersäurung der Niederschläge beiträgt (Richards et al., 1982): Formaldehyd reagiert mit SO_2 zur relativ starken Hydroxymethansulfonsäure, wodurch SO_2 auch ohne vorherige Oxidation zu Schwefelsäure (die vergleichsweise langsam abläuft) zum Säuregehalt des Niederschlags beitragen kann. In welchem Umfang dieser Mechanismus der Säurebildung von Bedeutung ist, bedarf noch eingehender Untersuchungen.

Charakteristisch für die Belastung durch photochemisch gebildeten Formaldehyd ist die Abhängigkeit von der Intensität der Sonneneinstrahlung. So lassen sich ausgeprägte Tagesgänge der Formaldehyd-Konzentrationen feststellen. Ein typisches Beispiel wird in Abbildung 5-2 wiedergegeben. Die auftretenden Werte sind im Sommer erheblich höher als im Winter (jahreszeitliche Schwankung aufgrund unterschiedlicher UV-Einstrahlung).

Formaldehyd ist eine sehr reaktive Verbindung und hat in der Atmosphäre eine Halbwertzeit (Zeit, nach der die Hälfte des Stoffes nicht mehr vorhanden ist) von nur wenigen Stunden. Der Ferntransport von Formaldehyd dürfte daher keine große Rolle spielen.

Die organischen Verbindungen, die als Vorläufer der Formaldehyd-Bildung in Frage kommen, weisen meist eine erheblich höhere Stabilität auf. Emissionen organischer Luftverunreinigungen können deshalb noch in größerer Entfernung zur Formaldehyd-Bildung beitragen. Das stimmt mit der Beobachtung überein, daß auch an Meßstellen in wenig belasteten Gebieten (z.B. Deuselbach/Hunsrück) die Formaldehyd-Konzentrationen wesentlich ansteigen können, wenn die Meßstation durch anthropogene (durch menschliches Handeln verursachte) Luftverunreinigungen erfaßt wird. In Deuselbach (Seiler, 1982) wurde ein durchschnittlicher Formaldehyd-Gehalt der Luft von etwa 1,9 $\mu g/m^3$ gemessen; Werte von 6 $\mu g/m^3$ traten meist gemeinsam mit erhöhten Konzentrationen an Kohlenmonoxid und Schwefeldioxid auf, die auf anthropogen verunreinigte Luft hinweisen.

Abbildung 5-2: Tagesgang der Formaldehyd-Konzentration im Juli in Bürserberg/Tschengla (Österreich) — Reinluftgebiet (nach Seiler, 1982)



Die natürlichen Emissionen organischer Verbindungen, die auf den Stoffwechsel von Pflanzen und Tieren sowie auf den Abbau biologischen Materials zurückgehen, übersteigen weltweit die anthropogenen Emissionen erheblich. In den hochindustiealisierten Gebieten wie Mitteleuropa dominieren dagegen die vom Menschen verursachten Emissionen (Ehhalt, 1974).

Die natürlich freigesetzten organischen Verbindungen wie z.B. Methan werden in der Atmosphäre zu Kohlendioxid und Wasser abgebaut; dabei kann Formaldehyd als Zwischenprodukt auftreten. Der Abbau von Methan wird als eine Hauptursache der natürlichen Grundbelastung der Atmosphäre durch Formaldehyd angesehen. Da die Halbwertzeit von Methan im Bereich von einigen Jahren liegt, erfolgt eine weltweite Bildung von Formaldehyd. Messungen in maritimer Reinluft ergaben Formaldehyd-Konzentrationen, die im Mittel zwischen 0,1 und 0,5 $\mu g/m^3$, lagen. Die höheren Werte wurden meist im äquatorialen Bereich beobachtet (Guderian et al., 1981; Seiler, 1982). Untersuchungen der Kernforschungsanstalt Jülich auf dem Nord- und Süd-Atlantik ergaben nach anderen Meßverfahren Werte von 0,1 $\mu g/m^3$ und niedriger (Lowe et al.; 1982). Aus dem pazifischen Raum wurden Werte im Bereich einiger $\mu g/m^3$ gemeldet (Fushimi und Miyake, 1980), wobei auf die beträchtlichen meßtechnischen Schwierigkeiten und damit verbundenen Unsicherheiten in diesem niedrigen Konzentrationsbereich hingewiesen werden muß.

Deutlich höher sind Werte, die in kontinentaler Reinluft ermittelt werden: Bei Messungen in Büserberg (Österreich), 1250 m über Meereshöhe (Seiler, 1982) wurde ein Mittelwert von 0,8 $\mu g/m^3$ mit einem Schwankungsbereich von 0,07 bis 3,1 $\mu g/m^3$ gefunden.

Als repräsentativ für Luft in ländlichen Gebieten Mitteleuropas hat sich die UBA-Meßstelle Deuselbach im Hunsrück erwiesen. Der Mittelwert betrug dort etwa 2 $\mu g/m^3$, der Schwankungsbereich erstreckte sich von 0,1 bis 6 $\mu g/m^3$, wobei die niedrigeren Werte dann auftraten, wenn über längere Zeit Meeresluft schnell zugeführt wurde. Die erhöhten Werte dürften durch anthropogen erzeugte organische Verbindungen über großräumigen Transport zustande gekommen sein.

Belastung durch direkte Emission

Direkte Emissionen von Formaldehyd tragen hauptsächlich zur Belastung der unmittelbaren Umgebung der Emissionsquellen bei; ein weiträumiger Transport von Formaldehyd findet während der vergleichsweise kurzen Lebensdauer des emittierten Stoffes nicht statt.

Abbau und Auswaschung

Die Geschwindigkeit, mit der Formaldehyd mit OH-Radikalen der Luft reagiert, würde zu einer Halbwertzeit von etwa einem halben Tag führen. Da in der Praxis weitere Reaktionswege berücksichtigt werden müssen, ist die tatsächliche Halbwertzeit noch kürzer. Die mittlere Halbwertzeit beträgt im Sommer während des Tages etwa ein bis zwei Stunden (Seiler, 1982).

Bei Regen nehmen die Formaldehyd-Konzentrationen sehr schnell ab und errreichen bei länger anhaltenden Niederschlägen Werte von 0,05 $\mu g/m^3$; die Nachweisgrenze liegt bei 0,03 $\mu g/m^3$ (Seiler, 1982). Bei Untersuchungen des Regenwassers wurden an anderer Stelle Werte zwischen 0,31 und 1,38 mg/l gemessen (Kitchens et al., 1976).

Auch im Abwasser, z.B. der mineralölverarbeitenden und der Formaldehyd-verarbeitenden Industrien (Kitchens et al., 1976), ist Formaldehyd gefunden worden.

Ein weiterer Abbauweg ist die Umsetzung an festen Oberflächen.

Besondere Abbauprodukte

— Aus Formaldehyd und HCl (evtl. auch anorganischen Chloriden) kann durch eine Kondensationsreaktion hochgradig kanzerogener Bis(chlormethyl)äther entstehen (Nelson, 1977; Thiess et al., 1973).

— Formaldehyd vermag bei einer Reihe von sekundären Aminen offenbar die Nitrosierung zu kanzerogenen Nitrosaminen bzw. N-Nitroso-Verbindungen zu katalysieren (Keefer u. Roller, 1973).

5.1.2 Immissionsbegrenzungen

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) enthält für Formaldehyd keine Immissions-Werte.

In den Luftreinhalteplänen des Landes Nordrhein-Westfalen (Rheinschiene Süd 1977 - 1981, Ruhrgebiet West 1978 - 1982, Ruhrgebiet Ost 1979 - 1983) wurde als immissionsbegrenzender Wert der vom Minister für Arbeit, Gesundheit und Soziales, Nordrhein-Westfalen (NW), mit Erlaß vom 14.4.75 für einen Einzelfall festgesetzte, auf das 95-Perzentil bezogene Wert von 50 $\mu g/m^3$ herangezogen. Das bedeutet, daß eine Immissionskonzentration von 50 $\mu g/m^3$ nur während höchstens 5 % der Jahresstunden überschritten werden darf. Die Messungen erfolgen mittels mindestens 13 Stichproben an den vier Eckpunkten eines Quadrates mit einer Kantenlänge von 1 km. Die Ergebnisse von punktuellen Messungen an einzelnen Orten sind nicht mit dem immissionsbegrenzenden Wert vergleichbar. Die Definition dieses immissionsbegrenzen Wertes entspricht derjenigen des IW 2-Wertes (Kurzzeitwert) der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft vom 28.8.1974. Die TA Luft vom 23.2.1983 (s. Kap. 5.2.1) sieht für gasförmige Luftverunreinigungen als IW 2-Wert (Kurzzeitwert) das 98-Perzentil vor; lediglich wenn Stichprobenmessungen nur über weniger als drei Jahre durchgeführt werden, kann das 95-Perzentil herangezogen werden.

Die Richtlinie VDI 2306 „Maximale Immissionskonzentrationen" vom März 1966 gibt für die Langzeitwirkung (MIK_D) 30 $\mu g/m^3$ und für die kurzzeitige Einwirkung (MIK_K) 70 $\mu g/m^3$ an. Die MIK_D ist die höchst zulässige Durchschnittskonzentration in dem angegebenen Meßzeitintervall (z.B. Halbstunden-Mittelwert) bei dauernder Einwirkung. Die MIK_K ist der höchste Halbstundenwert innerhalb eines Zeitraumes von 4 Stunden. Ein Meßverfahren zur Ermittlung des MIK-Wertes ist nicht vorgeschrieben. Da auch ein Flächenbezug nicht besteht, kann der MIK-Wert auch für punktuelle Betrachtungen herangezogen werden. Eine Vergleichbarkeit mit dem immissionsbegrenzenden Wert bzw. mit dem IW 2-Wert der TA Luft ist nicht gegeben.

5.1.3 Immissionssituation in belasteten Gebieten

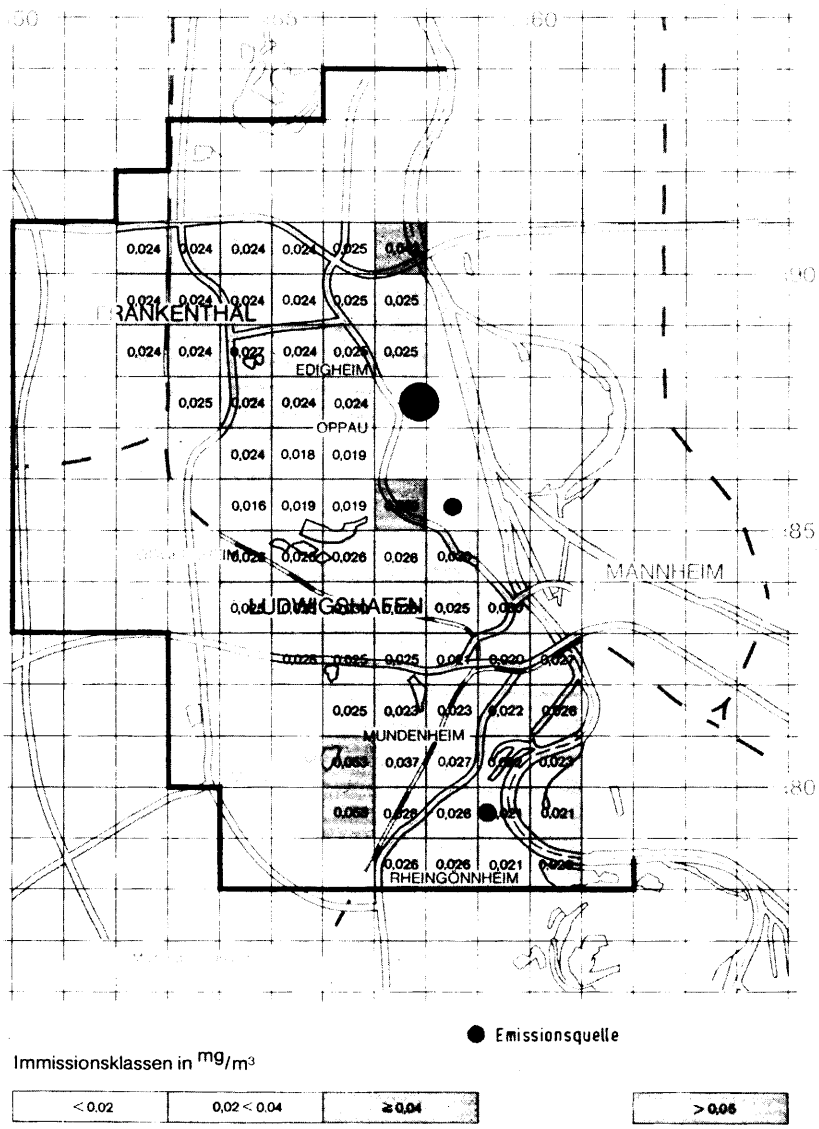
In welcher Weise die Formaldehyd-Immission durch unterschiedliche Faktoren, wie direkte Emission, Ausbreitungsbedingungen, photochemische Bildung aus Vorläuferemissionen, Tagesgang, Jahreszeit und Abbauprozessen, beeinflußt wird, ist anhand der bisher vorliegenden Erkenntnisse nicht sicher zu beantworten.

Flächendeckende Angaben in Luftreinhalteplänen

Flächendeckende Formaldehyd-Messungen liegen bisher für einige Belastungsgebiete vor.

Im Belastungsgebiet Ludwigshafen-Frankenthal wurden Jahresmittelwerte (arithmetisches Mittel aller innerhalb eines Jahres gemessenen Halbstundenwerte ≙ Langzeitwert) zwischen 7 und 12 $\mu g/m^3$ gemessen. Die entsprechenden Spitzenbelastungen (95-Perzentil, d.h. 5 % der Meßwerte liegen über den angegebenen Immissions-Kenngrößen) reichen in den einzelnen Planquadraten von 16 bis 69 $\mu g/m^3$ (Luftreinhalteplan des Ministeriums für Soziales, Gesundheit und Umwelt des Landes Rheinland-Pfalz 1979 - 1984). Das Gebiet, in dem die Formaldehyd-Messungen durchgeführt wurden, umfaßt Formaldehyd-emittierende Anlagen der chemischen Industrie, ist aber auch durch eine hohe Verkehrsdichte geprägt. Die Abbildung 5-3 gibt die Lage der wichtigsten industriellen Formaldehyd-Emittenten und die gemessenen Kurzzeitwerte wieder. Die DarstellungPmacht deutlich, daß der nordrhein-westfälische immis-

Abbildung 5-3: Immissionsrasterkarte für Formaldehyd (Darstellung der flächenbezogenen 95-Perzentile)
aus: Luftreinhalteplan Ludwigshafen-Frankenthal



sionsbegrenzende Wert von 50 $\mu g/m^3$ in drei der 1x1 km^2 Flächen überschritten wurde, wobei ein Bezug zu den industriellen Emissionsquellen nicht hergestellt werden kann.

Für 43 Meßstellen in der Region Untermain (radiales Meßnetz mit Zentrum von Frankfurt/M. als Mittelpunkt) wurde 1971/73 aus einstündigen Probemessungen (n = 862) ein Mittelwert von 7 $\mu g/m^3$ berechnet; der 95 %-Wert der Summenhäufigkeitsverteilung betrug 18 $\mu g/m^3$, die vier höchsten Einzelwerte waren 69, 65, 59 und 52 $\mu g/m^3$ (Lahmann, 1977).

Im Belastungsgebiet Mainz-Budenheim wurden Dauerbelastungen von 8 bis 20 $\mu g/m^3$ und Kurzzeitwerte von 23 bis 99 $\mu g/m^3$ festgestellt; der nordrhein-westfälische immissionsbegrenzende Wert von 50 $\mu g/m^3$ wurde auf 18 Einheitsflächen überschritten. Eine Ursachenanalyse machte deutlich, daß die erhöhte Formaldehyd-Belastung in diesem Raum bei weitem nicht allein durch die industriellen Emittenten hervorgerufen werden konnte. Die Einzelmeßwerte wiesen eine gewisse Korrelation zu den Kenngrößen der Kohlenmonoxid-Belastung auf und waren nicht von jahreszeitlichen Schwankungen geprägt. Aufgrund dieser Beobachtungen liegt die Vermutung nahe, daß der Straßenverkehr erheblich an der Immissionsbelastung beteiligt ist.

Die meisten der anderen Luftreinhaltepläne beschränken sich darauf, die Emissionen an Formaldehyd aus industriellen Anlagen und die daraus durch Ausbreitungsrechnungen ermittelten Immissionen wiederzugeben.

Dabei ergeben sich überwiegend Immissions-Werte unter 1 $\mu g/m^3$; lediglich im hessischen Belastungsgebiet Rhein-Main wurden für die Umgebung einer Formaldehyd-emittierenden Anlage 10 $\mu g/m^3$ errechnet (jeweils als 95-Perzentil). Wie die Messungen im Gebiet Mainz-Budenheim gezeigt haben, sind derartige Simulationen wegen der Bedeutung des Quellenbereichs Verkehr nicht geeignet, die Gesamtbelastung durch Formaldehyd zu kennzeichnen.

Punktuelle Belastungen in der Nähe industrieller Formaldehyd-Emittenten

Messungen der Formaldehyd-Immission liegen aus der Umgebung von elf niedersächsischen Spanplattenwerken vor (WKI, 1978). Dabei wurden in mehreren Fällen punktuell in Abständen von etwa 300 m Immissionen bis etwa 180 $\mu g/m^3$ (über etwa 30 min.) gemessen. Diese Immissionsangaben dürften jedoch nicht mehr dem aktuellen Stand entsprechen, da nach Einführung der Formaldehyd-Richtlinie (s. Kap. 5.2.4 und 5.3.1) durch Einsatz Formaldehyd-armer Leimharze die Emissionen sanken. Zur Ermittlung der aktuellen Belastungen bedarf es neuer Messungen.

Diese seinerzeit hohen Luftbelastungen in der Umgebung von Spanplattenwerken lösten mehrfach Beschwerden über Geruchsbelästigungen der Nachbarschaft aus; in solchen Fällen ist es jedoch in der Regel kaum möglich festzustellen, ob die Belästigung auf Formaldehyd allein zurückzuführen ist.

Für den Luftreinhalteplan Rheinschiene Mitte 1982 bis 1986 wurden die Emittenten geruchsintensiver Luftverunreinigungen zusammengestellt. Unter den 25 erfaßten Betrieben sind die in Tabelle 5-1 zusammengestellten fünf Formaldehyd-Emittenten. Auch hier war nicht zu klären, welcher der emittierten Stoffe die Beschwerden hervorgerufen hat.

Tabelle 5-1: Formaldehyd-emittierende Anlagen im Raum Düsseldorf, die zu Geruchsbelästigungen geführt haben (Luftreinhalteplan Rheinschiene Mitte 1982 bis 1986)

Anlagenart	Emittierte Stoffe	max. Beschwerdeabstand
Eisengießerei	Furfurol, Formaldehyd, Phenol	ca. 100 m
Eisengießerei	Furfurol, Formaldehyd, Phenol, Mischluft	ca. 250 m
Maschinenfabrik und Gießerei	Furfurol, Formaldehyd, Phenol, Mischluft	ca. 150 m
Schleifmittelherstellung	Phenol, Formaldehyd, bei Ausfall der Abgasreinigung	ca. 100 m
Mineralfaserververarbeitung	Phenol, Formaldehyd, bei Ausfall der Abgasreinigung	ca. 100 m

Punktuelle Belastungen abseits industrieller Formaldehyd-Emittenten

Immissionsmessungen in Gebieten, die allgemein durch Luftverunreinigungen belastet sind, ohne im Einwirkungsbereich von Formaldehyd-emittierenden Anlagen zu liegen, gibt es nur in Einzelfällen. Einige Meßergebnisse sind in der Tabelle 5-2 zusammengestellt.

Tabelle 5-2: Immissionsmessungen von Formaldehyd in Gebieten, die nicht im engen Einwirkungsbereich von Formaldehyd-Emittenten liegen

Ort	Zeit	Mittelwert	Maximalwert	Bemerkungen	Quelle
		µg/m³			
Berlin-Tempelhof (Flughafen)	1973/1974	0,5 2,2	12 29	71 Stundenmittelwerte 72 Stundenmittelwerte	Lahmann 1979
Berlin	1973/1974	0,6 2,1	18 32	118 Stundenmittelwerte 119 Stundenmittelwerte	Lahmann 1979 Lahmann 1979
Berlin-Steglitz	1966/1967		39	243 Stundenmittelwerte	Lahmann 1979
Schweiz (Straßenluft)	1976	11,4 - 12,3			IARC 1982
Flughafen Frankfurt	1983	9 - 11	23	Halbstundenmittelwerte	UBA 1983
Mainz-Universität	1979	4,4	7,5	65 Messungen	Seiler 1982
Mainz-Finthen	1979/1980	1,6	3,8	33 Messungen	Seiler 1982
Frankfurt/M. Innenstadt	1983	7 - 13	9 - 25		UBA 1983
Köln, Neumarkt	Dez. 75	2,3			Deimel 1978
Köln, Neumarkt	Dez. 75		8,5	95 Perzentil	Deimel 1978
Köln, Neumarkt	Jun. 78	8,2			Deimel 1978
Köln, Neumarkt	Jun. 78		18,3	95 Perzentil	Deimel 1978
Köln, Neumarkt	Jun. 78		23,1	Im Berufsverkehr	Deimel 1978

Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU (1984)

5.1.4 Zusammenfassende Beurteilung der Immissionssituation von Formaldehyd

Die wenigen vorliegenden Meßergebnisse erlauben nur eine grobe Abschätzung der Immissionssituation.

Das luftchemische Verhalten von Formaldehyd unterscheidet sich wesentlich von dem der meisten anderen Luftverunreinigungen. Die Halbwertzeit liegt in der Größenordnung weniger Stunden. Treten im unmittelbaren Einwirkungsbereich der Emittenten keine schädlichen Einwirkungen auf die Umwelt ein, so sind auch weiter entfernt keine kritischen Belastungen zu erwarten: der großräumige Transport ist wegen der kurzen Halbwertzeit ohne Bedeutung; eine Anreicherung ist ebenfalls nicht möglich.

Die natürliche Grundbelastung mit Formaldehyd infolge des photochemischen Abbaus natürlich erzeugter organischer Stoffe (mit im Bereich von Jahren liegenden langen Halbwertzeiten) liegt in maritimer Reinluft bei etwa 0,1 $\mu g/m^3$, in kontinentaler Reinluft bei etwa 1 $\mu g/m^3$. Der letztere Wert kann bereits durch anthropogen erzeugte organische Stoffe mitverursacht sein.

Für Belastungsgebiete geben einige großflächige Messungen aus Luftreinhalteplänen Hinweise auf durchschnittliche Konzentrationen (Jahresmittelwerte) im Bereich um 10 $\mu g/m^3$; die entsprechenden Spitzenbelastungen (95-Perzentil) überschritten in einzelnen Planquadraten (1 x 1 km^2) den in den Luftreinhalteplänen des Landes Nordrhein-Westfalen genannten immissionsbegrenzenden Wert von 50 $\mu g/m^3$.

In der Nähe von Spanplattenwerken wurden 1978 in mehreren Fällen punktuell deutlich höhere Konzentrationen, allerdings unter noch relativ ungünstigen Emissionsbedingungen, gemessen.

In Ballungsgebieten ohne Formaldehyd-emittierende und -verarbeitende Anlagen ist davon auszugehen, daß die Formaldehyd-Belastung sowohl durch Formaldehyd-Emissionen aus unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen als auch durch den photochemischen Abbau anderer organischer Luftverunreinigungen geprägt wird. Eine Differenzierung ist bisher nicht möglich. Bei einigen Untersuchungen weist der Tagesgang auf einen hohen Anteil sekundär gebildeten Formaldehyds hin. Bei anderen Meßergebnissen liegt der Schluß nahe, daß der Straßenverkehr maßgeblicher Verursacher ist, da eine Korrelation zu den Kenngrößen der Kohlenmonoxid-Belastung besteht, ohne daß ein ausgeprägter Jahresgang erkennbar ist. Demgegenüber ist die photochemische Formaldehyd-Bildung durch einen deutlichen Jahresgang gekennzeichnet. Im Rahmen der Untersuchungen zu den Auswirkungen photochemischer Luftverunreinigungen sollte zur Klärung dieser Fragen auch der Einzelkomponente Formaldehyd verstärkt Aufmerksamkeit gewidmet werden. Ein Vergleich der Formaldehyd-Konzentrationen in unterschiedlich belasteten Gebieten mit Immissions-Richtwerten ist in Abb. 5-4 gegeben.

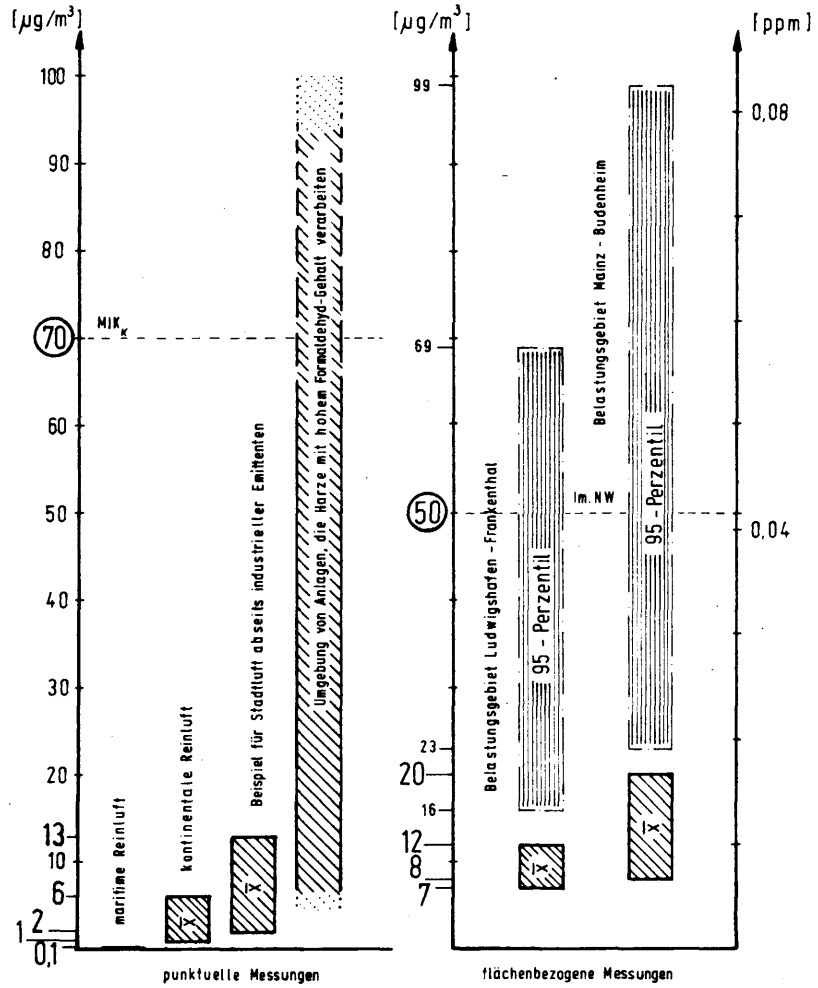
5.2 Emmissionen aus Anlagen und Möglichkeiten ihrer Verminderung

Formaldehyd-Emissionen können bei der Herstellung von Formaldehyd, seiner Weiterverarbeitung zu Produkten, der Verwendung dieser Produkte und schließlich auch bei deren Beseitigung in den in Abbildung 5-5 im einzelnen dargestellten Bereichen auftreten. Daneben können jedoch noch in weiteren Bereichen Formaldehyd-Emissionen auftreten, ohne daß dieser Stoff gezielt eingesetzt wird

Abbildung 5-4: Vergleich der Formaldehyd-Konzentrationen mit Immissionsrichtwerten in unterschiedlich belasteten Gebieten

MIK_K Maximale Immissionskonzentration, Kurzzeitwert
Im. NW Immissionsbegrenzender Wert Nordrhein-Westfalen (95-Perzentil)
$\bar{x}$ Mittelwerte

Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU (1984)



oder in einem Produkt enthalten ist. Formaldehyd entsteht bei allen unvollständigen Verbrennungsvorgängen; aus diesem Grunde muß vor allem bei Kraftfahrzeugen mit erheblichen Formaldehyd-Emissionen gerechnet werden.

Angaben zu Emissionsmengen sind bei Formaldehyd wenig geeignet, eine Aussage über die davon ausgehende Auswirkung auf die Umwelt zu machen. Bei einer Halbwertzeit von weniger als einem halben Tag wird Formaldehyd so schnell abgebaut, daß die emittierten Mengen keinen direkten Rückschluß auf die dadurch in der Umwelt befindlichen Mengen zulassen. Hinzu kommt, daß die Immissionssituation auch durch die Sekundärbildung von Formaldehyd auf photochemischem Wege beeinflußt wird.

Emissionsmengenangaben für Formaldehyd sind geeignet, die verschiedenen Formaldehyd-emittierenden Quellen untereinander zu wichten; ein Vergleich mit der Emission anderer Schadstoffe, eine Aussage über Verteilung und Immission oder zur insgesamt auf die Umwelt einwirkenden Menge ist nicht möglich.

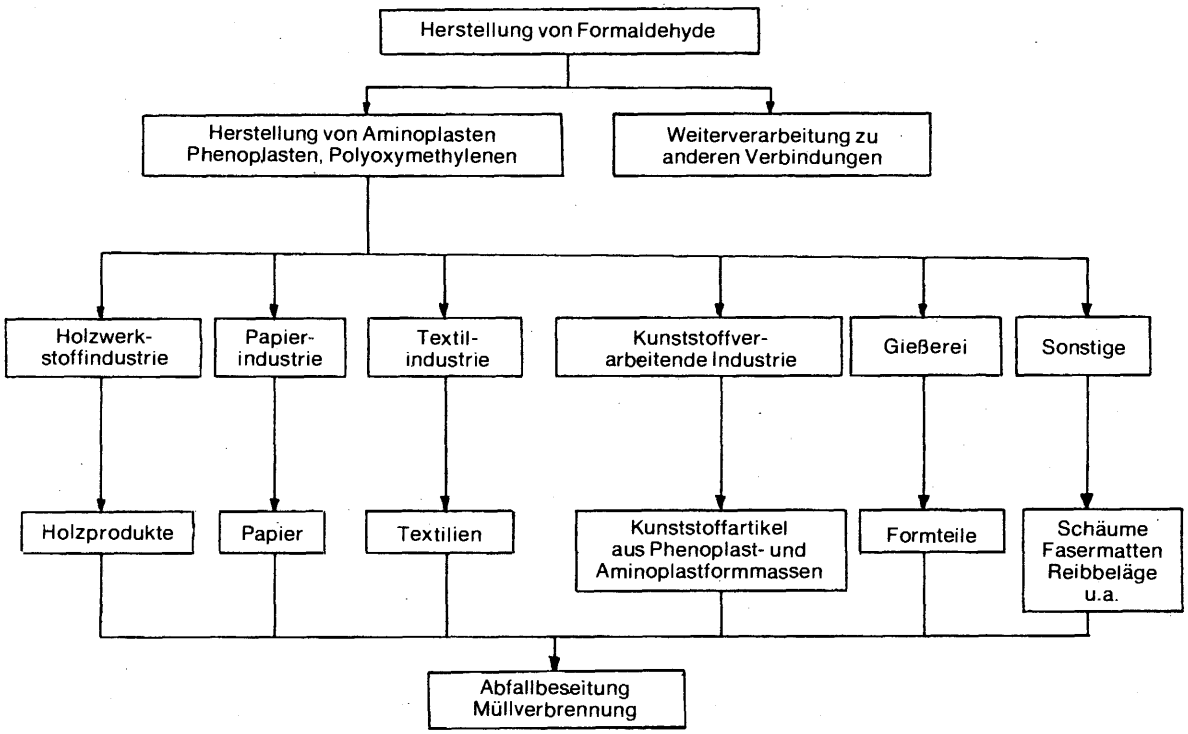


Abbildung 5-5: Mögliche Quellenbereiche von Formaldehyd-Emissionen (Herstellung und Verarbeitung)

Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU

5.2.1 Emissionsbegrenzung bei genehmigungsbedürftigen Anlagen

Bei den in Abbildung 5-5 genannten Anlagen, die als Emissionsquellen für Formaldehyd in Frage kommen, handelt es sich in der Regel um Anlagen, deren Errichtung und Betrieb einer Genehmigung nach dem Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) bedarf.

Die Genehmigung darf nach § 5 BImSchG u.a. nur erteilt werden, wenn schädliche Umwelteinwirkungen und sonstige Gefahren, erhebliche Nachteile und erhebliche Belästigungen für die Allgemeinheit und die Nachbarschaft nicht hervorgerufen werden können. Die Anlagen sind ferner so zu errichten, daß Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen getroffen wird, insbesondere durch die dem Stand der Technik entsprechenden Maßnahmen zur Emissionsbegrenzung.

Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) konkretisiert den Stand der Technik. Die Novellierung der emissionsbegrenzenden Regelungen wird z. Z. vorbereitet. Der Referentenentwurf der TA Luft-Novelle vom 20.7.1984 enthält in Nr. 3.1.7 geänderte allgemeine Anforderungen zur Begrenzung der Emissionen organischer Stoffe und erstmalig in Nr. 3.1.9 auch geruchsintensiver Stoffe.

Die organischen Stoffe in Nr. 3.1.7 des Entwurfs der TA Luft sind entsprechend ihrer Einwirkung auf die Umwelt in drei Klassen mit unterschiedlichen Emissionswerten eingeordnet. Formaldehyd gehört zu den Stoffen der Klasse I (wie auch in der z. Z. noch gültigen TA Luft vom 23.2.1983), für die ein Emissionswert von 20 mg/m³ Abluft einzuhalten ist, sofern der Emissionsmassenstrom 0,1 kg/h übersteigt.

Von großer Bedeutung dürften die Änderungsvorschläge zur Emissionsüberwachung sein. Nach Nr. 3.2.3.3 ist die Emissionsmassenkonzentration kontinuierlich zu ermitteln, wenn die Emissionsmassenströme an organischen Stoffen nach Nr. 3.1.7 Klasse I 1 kg/h und an organischen Stoffen nach Nr. 3.1.7 Klassen II und III 10 kg/h überschreiten. Die Anlage ist nach Nr. 3.2.3.6 des Entwurfs der TA Luft hinsichtlich der Emissionen nicht zu beanstanden, wenn die Auswertung der Meßergebnisse für die Betriebsstunden innerhalb eines Kalenderjahres ergibt, daß

1. sämtliche Tagesmittelwerte die Emissionsbegrenzung,

2. 97 v.H. aller Halbstundenmittelwerte sechs Fünftel der Emissionsbegrenzung und

3. sämtliche Halbstundenmittelwerte das Zweifache der Emissionsbegrenzung nicht überschreiten. An- und Abfahrzeiten bleiben unter bestimmten Voraussetzungen unberücksichtigt. Demgegenüber sind die Emissionswerte der z. Z. gültigen TA-Luft Höchstwerte, die nicht überschritten werden dürfen.

Abweichend von diesen allgemeinen Anforderungen werden in Nr. 3.3 des Referentenentwurfs der TA Luft anlagenspezifische Besonderheiten geregelt. Bezüglich Formaldehyd ist dies von besonderer Bedeutung bei Anlagen zur Herstellung von Holzfaserplatten oder Holzspanplatten (s. Kap. 5.2.4), bei Feuerungsanlagen (s. Kap. 5.2.5) und bei Gießereien (s. Kap. 5.2.6).

Die Anforderungen des Entwurfs der TA Luft basieren auf dem Stand der Technik für neue Anlagen. Bei nachträglichen Anordnungen (z.B. wegen Überschreitung der Emissionswerte um einen in Nr. 2.2.4.2 festgelegten Faktor oder wegen erheblicher Belästigungen) oder wesentlichen Änderungen sind die Anforderungen in jedem einzelnen Fall unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit der Mittel festzulegen.

5.2.2 Emissionsminderungstechniken

Zur Verminderung von Emissionen sind unterschiedliche Maßnahmen möglich:

— **Prozeßtechnische Maßnahmen** setzen am emissionsverursachenden Prozeß an und haben zum Ziel, Emissionen von vornherein so weit wie möglich zu vermeiden. Dazu gehören der Einsatz weitgehend geschlossener Apparaturen, zum Beispiel in der chemischen Industrie, die Rückführung von Abgasströmen oder die Verwendung schadstoffärmerer Einsatzstoffe. Bei Verbrennungsanlagen können durch feuerungstechnische Maßnahmen der Ausbrand verbessert und die Emissionen von Schadstoffen minimiert werden.

— **Abgasreinigungstechniken** werden eingesetzt, wenn die Einhaltung der Emissions-Grenzwerte im Abgas durch prozeßtechnische Maßnahmen nicht möglich ist.
Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit kommen zur Abscheidung von Formaldehyd vor allem Absorptionsverfahren in Frage. Dazu werden Wäscher unterschiedlicher Bauart eingesetzt; die einhaltbaren Reingaskonzentrationen liegen unter 20 mg/m³.
Der Einsatz von Wäschern mit biologischer Waschwasserregeneration (Biowäscher) ist auch bei Formaldehyd-haltiger Abluft möglich. Derartige Minderungstechniken wurden bereits bei verschiedenen Anlagentypen (z.B. Gießereien) im großtechnischen Maßstab eingesetzt.

Durch thermische Abluftreinigung lassen sich für Formaldehyd Reingaskonzentrationen von wenigen mg/m³ ohne Schwierigkeiten erreichen. Verbrennbare Folgeprodukte können durch geeignete Verbrennungsführung gering gehalten werden.
Der Energiebedarf der thermischen Verbrennung kann durch Energienutzung minimiert werden. Bei optimaler Integration in Produktionsprozesse — z.B. durch Umluftführung — ist unter günstigen Voraussetzungen sogar eine Energieeinsparung gegenüber einer Produktionsanlage ohne Abgasreinigung möglich.

Die Abscheidung von Formaldehyd an Aktivkohle ist wegen der hohen Reaktivität dieser Verbindung problematisch; sie wird technisch nicht angewandt.

— **Produktbezogene Maßnahmen**
Bei produktbezogenen Emissionen außerhalb von Anlagen sind weder prozeßtechnische Maßnahmen noch Abgasreinigungsmaßnahmen möglich. Die Umstellung auf emissionsarme Produkte ist in diesen Fällen der einzige Weg zur Emissionsminderung.

5.2.3 Emissionen in der chemischen Industrie

Im Bereich der chemischen Industrie treten Formaldehyd-Emissionen bei der Herstellung von Formaldehyd und seiner Weiterverarbeitung zu Kunstharzen und anderen Stoffen auf.

In der Bundesrepublik Deutschland wird bei Anlagen zur Herstellung von Formaldehyd nach dem Silberkatalysatorverfahren das Prozeßabgas, das den brennbaren Formaldehyd neben anderen Bestandteilen in geringen Mengen enthält, entweder abgefackelt oder einer Dampfkesselanlage mit der Verbrennungsluft zugeführt. Auch beim Metalloxidkatalysatorverfahren ist der Heizwert des Abgases gering; es wird thermisch oder katalytisch nachverbrannt. Neben dem Prozeßabgas tragen Leckagen der Anlagen sowie Emissionen bei der Verladung und aus dem Tanklager zu den Gesamtemissionen bei. Zur Verminderung dieser Emissionen wird die Gaspendelung eingesetzt.

Die BASF (BASF, 1983 b) nehmen für die Bundesrepublik Deutschland folgende Emissionsfaktoren an (jeweils bezogen auf reinen Formaldehyd):

Silberkatalysatorverfahren mit Abgasverbrennung im Kraftwerk und Gaspendelsystem	0,003 - 0,008	kg/t
Silberkatalysatorverfahren mit Fackel, ohne Gaspendelsystem	0,05 - 0,2	kg/t
Metalloxidkatalysatorverfahren ohne Nachverbrennung	ca. 0,5	kg/t
Metalloxidkatalysatorverfahren mit Nachverbrennung, ohne Gaspendelsystem	0,08 - 0,2	kg/t

Verglichen mit der Herstellung von Formaldehyd führt dessen Weiterverarbeitung zu höheren Emissionen. Im Raum Ludwigshafen-Frankenthal, in dem etwa die Hälfte des in der Bundesrepublik Deutschland produzierten Formaldehyds hergestellt und weiterver-

arbeitet wird, lassen die Angaben des Emissionskatasters auf einen Emissionsfaktor für die Herstellung und Weiterverarbeitung von etwa 0,2 bis 0,3 kg/t (bez. auf CH_2O) schließen; die Emissionen sind somit überwiegend auf die Verarbeitung zurückzuführen. Inwieweit bei anderen Herstellungsverfahren der chemischen Industrie Formaldehyd als Nebenprodukt entsteht und emittiert wird, ist nicht bekannt. Die Formaldehyd-Emissionen der chemischen Industrie insgesamt dürften einige hundert Tonnen pro Jahr nicht übersteigen.

5.2.4 Emissionen in der Holzindustrie

Ein Schwerpunkt der Formaldehyd-Emissionen ist die Herstellung von Spanplatten. Im Jahr 1981 produzierten knapp vierzig Spanplattenwerke etwa 6 Mio m^3 Spanplatten.

Bei der Herstellung von Spanplatten werden die getrockneten Späne mit einem Leimharz versetzt und bei erhöhter Temperatur (150 bis 220° C) zur fertigen Platte gepreßt. Bei etwa 90% der Produktion werden die kostengünstigen und fertigungstechnisch einfacher zu beherrschenden Harnstoff-Formaldehydharze eingesetzt.

Zur Formaldehyd-Emission von Spanplattenwerken liegen mehrere Untersuchungen vor (WKI, 1978; Marutzky, Mehlhorn und May, 1980; Schaaf, 1982).

Beim Einsatz von Harnstoff-Formaldehydharzen können die Formaldehyd-Emissionen in der Abluft der Spanplattenpressen 100 mg/m^3 Abluft und mehr betragen; bei der Untersuchung mehrerer Anlagen wurden im Mittel 40 mg/m^3 Abluft festgestellt (Marutzky, Mehlhorn und May, 1980). Dieser in den Jahren 1977 bis 1978 ermittelte Wert dürfte heute nach Einsatz Formaldehyd-ärmerer Leime niedriger liegen.

Die TA Luft setzt für Spanplattenpressen — abweichend von dem allgemeinen Grenzwert von 20 mg/m^3 Abluft für Formaldehyd — einen Grenzwert für Gesamtkohlenstoff von 20 mg/m^3 Abluft fest, was in der Praxis einem zulässigen Formaldehyd-Gehalt von 50 mg/m^3 Abluft entspricht.

Die Genehmigungsbehörden haben in den meisten Fällen keine Auflagen zur Begrenzung der Pressenemissionen erlassen. Für vier Anlagen wurde die Festlegung der TA Luft (20 mg/m^3 Abluft, berechnet als Gesamt-C oder 50 mg Formaldehyd/m^3 Abluft) umgesetzt, bei weiteren drei Anlagen darf die Formaldehyd-Konzentration 20 mg/m^3 Abluft nicht übersteigen. Zwei Genehmigungsbescheide sind an Emissionsmassenströmen (z.B. 2,6 kg/h) orientiert, in drei Fällen werden lediglich die Ableitungsbedingungen (z.B. Schornsteinhöhe) festgelegt. Meßergebnisse liegen nur vereinzelt vor und bewegen sich im Bereich zwischen 10 und 150 mg/m^3 Abluft. Maßnahmen zur Abluftreinigung werden bei keiner Anlage getroffen. Pilotuntersuchungen an einem Spanplattenwerk haben gezeigt, daß mit Biowäschern Reingaskonzentrationen von 20 mg/m^3 unterschritten werden können. Zur Begrenzung von Formaldehyd-Emissionen aus fertigen Spanplatten hat das Institut für Bautechnik eine Formaldehyd-Richtlinie (IfBt, 1980) erstellt, die in das Baurecht der Länder übernommen wurde. Diese Bestimmung führte dazu, daß immer mehr Formaldehyd-arme Leimharze eingesetzt wurden, die auch bei der Herstellung zu entsprechend geringeren Emissionen führten.

Der Stand der Technik der Minderung von Formaldehyd-Emission aus Spanplattenpressen läßt sich nur unzureichend durch Emis-

sionskonzentrationen beschreiben. Die Abluftmenge als Bezugsgröße wird nicht vom Produktionsprozeß bestimmt und unterscheidet sich bei den verschiedenen Anlagen je nach Absaugleistung und Kapselung sehr stark. Bei Mehretagenpressen fallen, bezogen auf 1 m^3 produzierte Spanplatten, zwischen 3 000 und 10 000 m^3 Abluft an, bei kontinuierlichen Pressen liegen die spezifischen Abluftmengen in der Regel noch höher. Es ist daher angebracht, Emissionsfaktoren anzugeben, die auf Produktionseinheiten bezogen sind. Die Richtlinie VDI 3462 „Auswurfbegrenzung — Holzbe- und -verarbeitung" gibt auf der Grundlage von Messungen aus dem Jahre 1972 (VDI 3462, 1974) eine Emissionsrate von 0,46 % an, bezogen auf den eingesetzten Leim, dies entspricht etwa 300 g je m^3 Spanplatte.

Bei Untersuchungen an 14 Anlagen in Niedersachsen im Jahr 1977 ergab sich ein mittlerer Emissionsfaktor von 200 g je m^3 Spanplatte (WKI, 1978). Neuere, unveröffentlichte Untersuchungen an Pressen ergaben, daß in Einzelfällen bei Einsatz Formaldehyd-armer Harnstoff-Formaldehydharze zur Produktion von E 1- und E 2-Platten (s. Kap. 5.3.1) ein Emissionswert von 100 g Formaldehyd/m^3 Spanplatte unterschritten werden kann. Durchschnittlich liegen die Emissionskonzentrationen an den Pressen heute bei Werten zwischen 100 und 150 g/m^3 Spanplatte (s. Kap. 5.1.3). Emissionskonzentrationen unter 100 g Formaldehyd/m^3 Spanplatte sind jedoch z.Z. auch bei Einsatz Formaldehyd-armer Leimharze für E 2-Platten noch nicht mit Sicherheit bei allen Bedingungen ohne Abgasreinigung realisierbar. Die jeweils eingesetzte Holzart und andere variable Faktoren haben nach Erfahrungen der Spanplattenindustrie einen nicht vernachlässigbaren Einfluß auf die Formaldehyd-Emission. Ein Emissionswert von 120 g Formaldehyd/m^3 Spanplatte erscheint jedoch bei der E 1- und E 2-Plattenproduktion immer einhaltbar. Diese Erkenntnisse wurden bei den Vorschlägen zur Novellierung der TA Luft berücksichtigt (s. Kap. 5.1.3 und 5.2.1).

Für die Zeit vor 1980 werden die Formaldehyd-Emissionen der Spanplattenpressen insgesamt noch mit 1400 t/a angenommen (s. Kap. 5.1.3). Nach Angaben der Holzwerkstoffindustrie werden 65% aller Spanplatten als E 2- und 5 % als E 3-Platten produziert, woraus sich heute nach Einführung der Formaldehyd-Richtlinie im Mittel eine Formaldehyd-Emission von etwa 500 t/Jahr ergibt. Hinzu kommen unter 50 t/Jahr aus der E 1-Plattenproduktion (VHI, 1984).

Neben den Pressen können auch die Spänetrockner zur Formaldehyd-Emission eines Spanplattenwerkes beitragen. Vor allem bei Beheizung der Trockner mit Holzstaubfeuerungen wird Formaldehyd als Produkt einer unvollständigen Verbrennung frei.

5.2.5 Emissionen aus Feuerungsanlagen

Eine unvollständige Verbrennung ist auch bei Feuerungsanlagen als Ursache von Formaldehyd-Emissionen anzusehen (Schmidt und Götz, 1977). In Abhängigkeit von den jeweiligen Ausbrandbedingungen unterscheiden sich die verschiedenen Typen von Feuerungsanlagen ganz erheblich in ihrer Formaldehyd-Emission.

Ein problematischer Bereich ist die Verbrennung von Holz in Kleinfeuerungsanlagen im Hausbrandbereich. Der Brennstoff Holz enthält zwar in der Regel im Vergleich zu anderen Brennstoffen Schwefelverbindungen und Schwermetalle nur in sehr geringen Mengen, die sehr ungünstigen Verbrennungsbedingungen führen jedoch zu einem schlechten Ausbrand und den damit verbundenen Emissionen. Hierbei spielen technische Mängel der Feuerungsanlagen ebenso eine Rolle wie der Brennstoff Holz selbst, der insbesondere

bei diskontinuierlicher Beschickung eine gleichmäßige und vollständige Verbrennung erschwert. Hinzu kommen vielfach der Einsatz von zu nassem Holz und weitere Bedienungsfehler, die auf mangelnde Sachkunde der Betreiber zurückgehen.

Untersuchungen an einem kleinen Feststoffbrandkessel mit Brennstoffen aus Holzprodukten (Schriever, 1983) ergaben, daß während der ersten Phase der Verbrennung — der Entgasungsphase — Formaldehyd-Konzentrationen im Reingas von mehr als 1 000 mg/m³ auftraten. Während der nachfolgenden Ausbrandphase lagen die Formaldehyd-Emissionen bei etwa 50 bis 100 mg/m³.

Zuverlässige Angaben über den privaten Brennholzverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland gibt es zur Zeit nicht. Es wird geschätzt, daß etwa 2,8 Mio t als Brennholz in kleinen Feuerungsanlagen zur Raumheizung eingesetzt werden. Legt man eine Emissionskonzentration von durchschnittlich 100 mg/m³ zugrunde, so ergibt sich eine Gesamtemission von etwa 1 000 t Formaldehyd/a. Diese Schätzung macht deutlich, daß kleine Holzfeuerungen als ein bedeutender Quellenbereich für die Emission von Formaldehyd anzusehen sind. Die gemessenen hohen Emissionskonzentrationen lassen darüber hinaus den Schluß zu, daß Formaldehyd als geruchsintensive Komponente von Abgasen aus Holzfeuerung nicht unerheblich zu Geruchsbelästigungen in der Nachbarschaft beitragen kann.

Holzfeuerungen in der Holzindustrie sind in der Regel größer; im Gegensatz zu kleineren Holzfeuerungsanlagen mit diskontinuierlicher Beschickung dürften insbesondere moderne Holzstaubfeuerungen einen erheblich besseren Ausbrandgrad aufweisen. Hohe Formaldehyd-Konzentrationen sind in diesem Bereich vor allem bei der Verbrennung von phenolharzhaltigen Spanplattenresten festgestellt worden.

Bei der Untersuchung einiger Großfeuerungsanlagen für den Einsatz von Gas, Öl und Kohle als Brennstoff (Technischer Überwachungsverein Bayern e.V, 1980) konnten entweder gar keine oder nur sehr geringe Konzentrationen an Formaldehyd im Abgas festgestellt werden. Ähnliche Messungen wurden auch an kleineren Ölkesseln durchgeführt (Technischer Überwachungsverein Bayern e.V., 1975); dabei wurden in fast allen Fällen Reingaskonzentrationen von weniger als 0,3 mg/m³ festgestellt. Für die gesamte Bundesrepublik Deutschland ergibt sich auf der Grundlage dieser Ergebnisse eine Emission von etwa 50 t/a.

Die Verordnung über Feuerungsanlagen (1. BImSchV), die für den Bereich der nicht genehmigungsbedürftigen Feuerungsanlagen gilt, und die Verordnung über Großfeuerungsanlagen (13. BImSchV) enthalten keine speziellen Grenzwerte für Formaldehyd; die Begrenzung erfolgt indirekt über Anforderungen an den Abgasausbrand.

Für Feuerungsanlagen für feste und flüssige Brennstoffe, die in den Anwendungsbereich der TA Luft fallen (Feuerungswärmeleistung 1 MW bis 50 MW), gilt für Formaldehyd der in Nr. 2.3.4.3 festgelegte Grenzwert von 20 mg/m³ bei einem Massenstrom von 0,1 kg/h und mehr. Gasfeuerungen unterliegen in Abhängigkeit von der Genehmigungserfordernis den Anforderungen der 1. BImSchV oder der 13. BImSchV.

Im Entwurf zur Novellierung der TA Luft (s. Kap. 5.1) ist vorgesehen, speziell für Feuerungsanlagen für den Einsatz von Holz und ähnlichen Brennstoffen einen Emissionswert von 50 mg Gesamt-C/m³ festzulegen und dafür auf die Begrenzung der Emissionen organischer Einzelkomponenten zu verzichten.

5.2.6 Emissionen aus anderen Anlagen

In **Eisen- und NE-Metallgießereien** werden vor allem Phenoplaste als Bindemittel für Formsande verwendet. Emissionen entstehen in der Kernmacherei, der Formerei und beim Gießen. Neben Formaldehyd werden auch Phenole, Furfurol und Amine emittiert (s. Tab. 5-1).

Eine Erfassung und Behandlung der schadstoffbeladenen Luft ist schwierig, da große Abluftmengen mit niedrigen Konzentrationen an organischen Verbindungen anfallen. Absorber mit biologischer Waschwasserregeneration konnten erfolgreich zur Reinigung der Abluft aus einer Gießerei eingesetzt werden (Paul, 1979).

Für Kernmachereien wird im Entwurf zur Novellierung der TA Luft (s. Kap. 5.2.1) als besondere Anforderung eine Begrenzung der Emission aller organischen Stoffe der Klasse I auf 10 mg/m³ Abgas vorgeschlagen. Formaldehyd hat hier nur einen geringen Anteil.

Bei der **Herstellung von Kunststoffartikeln** aus Phenoplast- und Aminoplastformmassen sowie der Herstellung von **Bremsbelägen**, **Schleifscheiben** und **Mineralfasermatten** wird Formaldehyd — ebenfalls in der Regel gemeinsam mit anderen Stoffen — emittiert (s. Tab. 5-1). Als Abgasreinigungstechnik wird in fast allen Fällen die thermische Abluftreinigung eingesetzt.

In der **Textilindustrie** dürfte im allgemeinen durch den Einsatz Formaldehyd-armer Produkte bei der Veredelung, der auch aus Gründen des Gesundheitsschutzes gefordert wird, der TA-Luft-Grenzwert von 20 mg/m³ nicht überschritten werden (Schliefer, K., G. Valk und U. Schröder, 1980). In Einzelfällen werden auch höhere Emissionen festgestellt. So traten in der Abluft verschiedener Spannrahmen Formaldehyd-Gehalte von 20 bis 40 mg/m³ auf. Zur Verminderung der Emission wurden bei einer Anlage die einzelnen Abluftströme zusammengefaßt und der betriebseigenen Dampfkesselanlage als Verbrennungsluft zugeführt. Im Abgas der Kesselanlage wurde nur noch 1 mg Formaldehyd/m³ festgestellt (NINO, 1983). Für den gesamten Bereich der **Weiterverarbeitung von Aminoplasten und Phenoplasten** außerhalb der Spanplattenherstellung liegen keine speziellen Angaben vor, die eine zuverlässige Angabe der Gesamtemission zuließen.

Für eine grobe Abschätzung können Emissionsfaktoren zugrunde gelegt werden, die bei der Spanplattenherstellung gemessen wurden. Auf der Basis eines Wertes von 0,2 % für Aminoplaste und 0,02 % für Phenoplaste (jeweils bezogen auf die eingesetzte Harzmenge) ergibt sich

- für die etwa 200 000 t/a Aminoplaste, außer für Spanplatten — 400 t/a
- für die etwa 200 000 t/a Phenoplaste, außer für Spanplatten — 40 t/a

an Formaldehyd-Emissionen bei der Verarbeitung.

5.2.7 Emissionen von Kraftfahrzeugen

Als Produkt einer unvollständigen Verbrennung wird Formaldehyd auch von Verbrennungsmotoren emittiert. Die emittierten Mengen hängen sehr stark von den Betriebsbedingungen ab; vor allem bei kaltem Motor werden sehr hohe Werte erreicht.

Für PKW mit Ottomotoren werden Emissionsfaktoren zwischen 20 und 50 mg je km Fahrstrecke angegeben (VDA, 1983; Menrad und

König, 1982); bei einem unterstellten Durchschnittswert von 30 mg je km ergibt sich für die Bundesrepublik Deutschland eine Gesamtemission von ca. 9 000 t. Die Kraftfahrzeuge sind damit mit Abstand die bedeutendste Quelle von Formaldehyd-Emissionen. Durch den Einsatz von Abgaskatalysatoren lassen sich die Emissionen auf weniger als ein Zehntel senken; für die USA werden Emissionsfaktoren zwischen 1,8 und 2,4 mg/km angegeben (VDA, 1983).

Aldehyd-Emissionen von alkoholbetriebenen Ottomotoren liegen deutlich höher als die von ähnlichen Benzinmotoren. Durch Einbau von Abgaskatalysatoren in methanolbetriebene Fahrzeuge lassen sich die Formaldehyd-Abgaskonzentrationen etwa um den Faktor 10 verringern, liegen jedoch immer noch deutlich höher als für Benzin-Katalysatorfahrzeuge. Für Methanolfahrzeuge ohne Abgaskatalysator werden Emissionsfaktoren von 250 - 300 mg/km angegeben (Menrad und König, 1982). Diese Formaldehyd-Mengen sind in der Nähe des Fahrzeugs als Geruch wahrzunehmen.

Dieselmotoren emittieren ebenfalls Formaldehyd, jedoch liegen keine neuen Meßdaten vor. Die emittierte Gesamtmenge läßt sich auf der Basis der wenigen verfügbaren Daten auf ca. 1 000 t/a abschätzen.

5.2.8 Zusammenfassende Beurteilung der Emissionssituation von Formaldehyd

Formaldehyd-Emissionen werden aus sehr unterschiedlichen Quellentypen freigesetzt; die Quantifizierung ist nur teilweise möglich.

Formaldehyd-Emissionen entstehen direkt bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsvorgängen und aus Anlagen zur Herstellung und Verarbeitung von Formaldehyd. Darüber hinaus wird Formaldehyd als photochemisches Abbauprodukt organischer Stoffe gebildet, die durch menschliches Handeln entstehen oder natürlichen Ursprungs sind.

Unter Einbeziehung der Immissionsbeurteilung (s. Kap. 5.1.3) kann abgeleitet werden, daß natürliche Emissionen organischer Verbindungen in Belastungsgebieten eine untergeordnete Bedeutung haben. Unklar bleibt der genaue Beitrag der Formaldehyd-Belastung aufgrund der Umwandlung anthropogener Emissionen organischer Verbindungen in der Atmosphäre. Gesichert erscheint, daß anthropogene Emissionen organischer Verbindungen (im Nah- und Fernbereich) und Emissionen von Formaldehyd im Nahbereich die Immissionssituation von Formaldehyd entscheidend bestimmen.

Der Kraftfahrzeugverkehr ist von der Menge her die bedeutendste direkte Emissionsquelle für Formaldehyd. Durch die geplante Einführung der USA-Abgasgrenzwerte, die den Einsatz von Abgaskatalysatoren erforderlich machen, werden auch die Formaldehyd-Emissionen in diesem Bereich erheblich zurückgehen (auf unter 10 % im Vergleich zur Betriebsweise ohne Katalysator).

Kleine Holzfeuerungen weisen teilweise extrem hohe Formaldehyd-Gehalte im Abgas auf. Formaldehyd kann hier möglicherweise maßgeblich an Geruchsbelästigungen und Reizerscheinungen in der Nachbarschaft beteiligt sein. Durch die große Anzahl kleiner Holzfeuerungen liegt dieser Bereich unter den direkten Formaldehyd-Emittenten an zweiter Stelle. Wegen der zunehmenden Nachfrage nach dem Brennstoff Holz erfordert dieser Emissionsbereich besondere Aufmerksamkeit.

Diese beiden Quellentypen sind großräumig verteilt. Obwohl der Beitrag der Einzelquellen zur Immissionsbelastung meist nur gering

ist, können die Emissionen aus diesem Bereich bei Massierung einer größeren Zahl von Emittenten, z.B. im Bereich von Verkehrswegen, zu einer erhöhten örtlichen Belastung führen.

Formaldehyd-Emissionen bei der gezielten Herstellung und Verwendung von Formaldehyd sind, gemessen an den Formaldehyd-Emissionen aus unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen, mengenmäßig von geringerer Bedeutung. Sie können jedoch in der Nachbarschaft von Anlagen, in denen Formaldehyd-haltige Produkte verarbeitet werden, relativ hohe Immissions-Konzentrationen zur Folge haben und sind damit besondere Problembereiche. Insbesondere Spanplattenwerke, Anlagen zur Weiterverarbeitung von Aminoplasten, Anlagen zur Herstellung von Mineralfasermatten oder Reibbelägen, Textilveredelungsbetriebe sowie Gießereien können zu Geruchsbelästigungen führen. Im Fall der Spanplattenwerke führte zwar seit etwa 1980 der verstärkte Einsatz Formaldehyd-ärmerer Leimharze zu einer Emissionsreduzierung. Ob jedoch der gegenwärtige Stand der Technik der Formaldehyd-Emissionsverminderung eine Überschreitung des immissionsbegrenzenden Wertes von Nordrhein-Westfalen verhindert, erscheint fraglich.

In der Regel wird außer Formaldehyd von den betroffenen Anlagen eine Reihe weiterer geruchsintensiver Stoffe emittiert, so daß sich Geruchsbelästigungen meist nicht auf einen bestimmten Einzelstoff zurückführen lassen. Im Bereich der chemischen Industrie sind die Emissionen fast vollständig auf die Weiterverarbeitung, d.h. auf die Produktion von Leimharzen und anderen Kunstharzen, beschränkt. Weitergehende emissionsmindernde Maßnahmen sind in allen Fällen möglich und in vielen Fällen bereits üblich. Hierzu gehören insbesondere die allgemeine Einführung der teilweise praktizierten Verwendung von Formaldehyd-ärmeren oder -freien Leimharzen (E 1-Plattenproduktion) bei der Spanplattenherstellung und die Nachverbrennung von Abgasen bei der Herstellung von Formaldehyd und bei der Weiterverarbeitung von Harzen.

5.3 Luftbelastung in Innenräumen und an Arbeitsplätzen sowie Möglichkeiten ihrer Verminderung

Die Luftbelastung in Innenräumen außerhalb des gewerblichen Bereichs hat bisher vergleichsweise wenig Beachtung gefunden, obwohl sich das Leben der Bevölkerung — einschließlich aller Risikogruppen — zum überwiegenden Teil in geschlossenen Räumen abspielt. Die Konzentration von Schadstoffen in Innenräumen ist daher eine Größe, die die Gesamtbelastung der Bevölkerung durch bestimmte Schadstoffe in entscheidender Weise bestimmt (Aurand et al., 1978; Spengler und Sexton, 1983; National Research Council, 1981; Aurand, Seifert und Wegner, 1982).

Die Schadstoffbelastung in Innenräumen unterscheidet sich bei den meisten Schadstoffen deutlich von den Außenluftkonzentrationen. Deutlich geringer als in der Außenluft sind in der Regel die Innenraumkonzentrationen an Schwefeldioxid oder Ozon. Bei Stoffen, die auch innerhalb von Wohnräumen emittiert werden, ist das Verhältnis umgekehrt. Dies gilt für Stickstoffoxide und Kohlenmonoxid bei offenen Feuerstellen, aber auch für viele organische Verbindungen, die durch Ausgasung aus Produkten zur Innenraumbelastung beitragen. Eine Reduktion der Luftwechselrate (besonders im Zusammenhang mit dem Energiesparen) wirkt sich daher besonders negativ aus.

Betrachtet man das Vorkommen von Formaldehyd in Innenräumen, so ist zu unterscheiden zwischen

— Krankenhäusern und sonstigen medizinischen Einrichtungen, wo Formaldehyd zur Desinfektion eingesetzt werden muß (s. Kap. 5.3.4) und

— allen übrigen Innenräumen, insbesondere Wohnräumen, Schulen, Kindergärten, in die Formaldehyd unkontrolliert, vor allem durch Ausgasung von Baustoffen, Möbeln und nicht zuletzt als Bestandteil des Zigarettenrauchs gelangt. Dieser Bereich stellt das Innenraumproblem im engeren Sinne dar.

Gesondert muß die Exposition am Arbeitsplatz betrachtet werden. In Abhängigkeit von den betrieblichen Gegebenheiten kann die Formaldehyd-Belastung unterschiedliche Werte annehmen. Arbeitsplatzexpositionen finden sowohl in geschlossenen als auch in offenen Räumen statt und sind nach den vorliegenden Erfahrungen in den herstellenden Betrieben in der Regel niedriger als in Betrieben der Weiterverarbeitung (s. Kap. 5.3.5).

Am Arbeitsplatz (derzeitiger MAK-Wert: 1 ppm) unterliegt die Exposition der Kontrolle, auch ist der Kreis der Betroffenen begrenzt.

Im medizinischen Bereich liegt die Verantwortung beim leitenden Arzt, der abzuwägen hat zwischen den notwendigen hygienischen Erfordernissen und der damit verbundenen Belastung des Personals und der Patienten.

Die Formaldehyd-Belastung des Innenraums aber trifft alle Menschen, auch solche besonderer Empfindlichkeit, ohne jeden Schutz. Daher müssen hier andere Maßstäbe angelegt und Maßnahmen ergriffen werden als am Arbeitsplatz oder im Krankenhaus.

Als Beurteilungsmaßstab für Innenraumbelastungen ist der MAK-Wert nicht geeignet, da bei seiner Festlegung von einer Belastungsdauer ausgegangen wird, die die normale Arbeitszeit nicht überschreitet, und außerdem vorausgesetzt wird, daß es sich bei den Betroffenen um gesunde Personen im arbeitsfähigen Alter handelt. Das Bundesgesundheitsamt (BGA) hat daher zu dieser Frage Stellung genommen und zur Begrenzung der maximal zulässigen Konzentration in Innenräumen einen Grenzwert für Formaldehyd von **0,1 ppm** (entsprechend 0,12 mg/m³) empfohlen (s. Anhang: Grenzwertbestimmung für Formaldehyd in der Innenraumluft). Grundsätzlich ist sicherzustellen, daß bei Maßnahmen zur Einhaltung dieses Wertes keine anderen gesundheitlich bedenklicheren Schadstoffe entstehen.

Formaldehyd hat in zahlreichen Fällen zu Geruchsbelästigungen und Reizerscheinungen bei den betroffenen Bewohnern geführt; dadurch ist er zu einem intensiv untersuchten Innenraumschadstoff geworden. Als Emissionsquellen für Formaldehyd in Innenräumen kommen in Frage:

— Spanplatten

— Aminoplast-Ortschäume

— Zigaretten

— offene Feuerstellen, insbesondere Gasherde

— sonstige Bauprodukte mit Formaldehyd-haltigen Klebern wie z.B. Kunststoffbeläge, bestimmte Parkettsiegel

— Teppiche, Vorhänge

— Lacke, Anstriche, Holzschutzmittel

— Desinfektions- und Sterilisationsmittel.

Andere Produkte tragen aufgrund der festen Bindung des Formaldehyds (bei Kunstoffartikeln aus Formmassen) oder der nur geringen

Emissionsrate (bei Kosmetika) nicht merklich zur Innenraumbelastung bei.

Einzeldaten, die in Wohnräumen, Schulen, Kliniken und anderen Gebäuden gemessen wurden, sind in der Tabelle 5-3 wiedergegeben.

Als Ursache der meisten Fälle von erhöhten Innenraumkonzentrationen aus Produkten wurden Spanplatten und — in weniger großem Umfang — Aminoplastschäume angesehen. Auch Desinfektionsmittel können stark luftbelastende Produkte sein. Diese Emissionsquellen werden im folgenden beschrieben.

Tabelle 5-3: Formaldehyd-Konzentrationen in Innenraumluft (vorliegende Einzelbeispiele)

Emissionsquelle Raumtyp	HCHO-Konzentration (ppm) (1 ppm = 1,2 mg/m³)	Quelle, Bemerkungen
Spanplatten		
Schulneubau	0,3 - 0,9	(Deimel, 1978) heiße Sommertage, geringer Luftwechsel
Schul- u. Wohnräume	0,5 - 0,6	(Einbrodt u. Prajsnar, 1978) Spanplatten f. Möbel
Schul- u. Wohnräume	0,13 - 0,6	(Kuhn u. Wanner, 1982)
Fertighaus	0,15 - 0,9	(Wegner, 1983) je nach Luftwechsel, Temp. u. Feuchte
636 UFFI-Häuser (USA)	0,01 - 3,2 $\bar{x} = 0,11$	(Gupta, 1984)
41 Nicht-UFFI-Häuser (USA)	0,01 - 0,08 $\bar{x} = 0,032$	(Gupta, 1984)
Wohnungen in Washington	< 0,1 0,1-0,99 > 1,0	(Breysse, 1984)
430 mobile homes	14 % 82 % 4 %	
244 UFFI-Häuser	71 % 26 % 3 %	
59 norm. Wohnungen	60 % 38 % 20 %	
Ortschaum (Wärmedämmung)		
Mittelwert aus 43 Objekten	0,4 (0,1 - 1,0)	(Rothweiler et al. 1983)
Wohnungen Wisconsin, USA	0,2 - 2,9	(Min. Nat. Health Welfare CND, 1980)
Textilien/Teppiche		
Farben/Anstriche		
Stofflager	bis zu 1,3	(Schulze, 1975)
Parkettversiegelung	0,2 - 0,4	(Wegner, 1983a)
Desinfektion		
Kliniken	häufig über 1	(Knecht u. Woitowitz, 1979)
1 Std. nach Sprühdesinfektion	bis 17,5	(Knecht u. Woitowitz, 1979)
im Abzug einer Pathologie	bis 11,3	(Knecht u. Woitowitz, 1979)
bei Bettendesinfektion	bis 5	(Knecht u. Woitowitz, 1979)
nach Scheuerdesinfektion	bis 11	(Senf et al., 1982)
bei Sprühdesinfektion von Betten	bis 10	(Ohgke, 1981)
befeuchtete Luft	0,1	(Wanner u. Wirz, 1974)
Inkubatorluft	15 - 25	(Meyer et al., 1982)
Tabakrauch		
Passivrauchen (je nach Fall)	bis über 0,1	(Newsome et al., 1965; Jermini et al., 1976)

5.3.1 Luftbelastung durch Spanplatten in Innenräumen

In den Jahren 1975 und 1976 führten in mehreren neuen Kölner Schulen Geruchsbelästigungen zu Beschwerden von Schulkindern und Lehrern. Messungen ergaben bei geschlossenen Fenstern

Formaldehyd-Konzentrationen bis zu 1 ppm (= 1,2 mg/m³), also bis in den Bereich des MAK-Wertes, der ebenfalls bei 1 ppm liegt (Amt für Umweltschutz, 1979).

Ursache dieser hohen Innenraumkonzentrationen waren Deckenplatten und Möbel aus Spanplatten in Verbindung mit unzureichenden Lüftungseinrichtungen. In der Folgezeit wurde eine Vielzahl von ähnlichen Fällen auch in privaten Wohnungen bekannt. Zahlreiche Messungen wurden durchgeführt und ergaben vielfach Werte von mehr als 0,1 ppm bis gelegentlich deutlich über 1 ppm.

An der Lösung des Problems der nachträglichen Formaldehyd-Abgabe von Spanplatten wird bereits seit den 60er Jahren gearbeitet. Die Freisetzung von Formaldehyd ist auf Spanplatten beschränkt, die unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehydharzen hergestellt werden; dieser Verleimungstyp hat wegen der geringeren Kosten einen Marktanteil von etwa 90 %. Bei phenoplastgebundenen Spanplatten tritt kaum eine nachträgliche Formaldehyd-Abgabe auf (Deppe, 1982); dies gilt auch für Melamin-Formaldehydharze, die teilweise zur Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit der Produkte zugemischt werden (s. Kap. 4.1).

Die Aminoplastharze haben am Gewicht der fertigen Platte einen Anteil von etwa 6 bis 10 %, bei in den 70er Jahren üblichen Platten betrug der Anteil an **freiem** Formaldehyd etwa ein halbes Prozent des Gewichts des auskondensierten Harzes. Der zweite Emissionsweg für Formaldehyd aus Spanplatten, die **Abspaltung** von Formaldehyd, wird durch hohe Luftfeuchtigkeit und hohe Raumtemperaturen begünstigt.

Damit der vom BGA empfohlene Grenzwert für die Konzentration in Innenräumen (s. Kap. 5.3) in der Praxis auch eingehalten werden kann, hat der Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen (ETB) eine „Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehyd-Konzentrationen in der Raumluft" einschließlich der „Richtlinie über die Klassifizierung von Spanplatten bezüglich der Formaldehyd-Abgabe" ausgearbeitet (ETB, 1980). In der Zwischenzeit wurde diese Richtlinie von den einzelnen Bundesländern in das Baurecht übernommen.

Die Richtlinie schreibt vor, daß alle Spanplatten, die im Baubereich verwendet werden sollen, hinsichtlich ihrer (Formaldehyd-)Emissionsklasse klassifiziert, gekennzeichnet und amtlich überwacht werden müssen. In einem Prüfraum, in dem sich ausschließlich die zu prüfende Spanplatte befindet, dürfen dabei unter festgelegten Bedingungen (Menzel, Marutzky und Mehlhorn, 1981) die folgenden Formaldehyd-Konzentrationen nicht überschritten werden:

Emissionsklasse 1	(E 1) höchstens 0,1 ppm
Emissionsklasse 2	(E 2) höchstens 1 ppm
Emissionsklasse 3	(E 3) höchstens 2,3 ppm

Bei Spanplatten der Emissionsklasse E 1 ist die Formaldehydabgabe gering genug, um unter den vorgeschriebenen Prüfungsbedingungen (Menzel, Marutzky und Mehlhorn, 1981) ohne weitere Emittenten den zulässigen Konzentrationswert für Innenräume bereits im unbeschichteten Zustand einzuhalten. In der Praxis können jedoch ungünstigere Umstände (z.B. größeres Verhältnis Plattenfläche zu Raumgröße) zu einer Überschreitung des Grenzwertes auch ohne weitere Emittenten führen.

Spanplatten der Emissionsklassen E 2 und E 3 dürfen im Anwendungsbereich der ETB nur verwendet werden, wenn ihre Formal-

dehyd-Abgabe durch eine definierte Oberflächen- und Kantenbehandlung (Beschichtung) oder durch z.B. Folienbekleidung weiter vermindert wird, so daß der Konzentrationswert von 0,1 ppm unter den gleichen Prüfbedingungen ebenfalls nicht überschritten wird.

Der Verband der deutschen Holzwerkstoffindustrie hat eine technische Informationsbroschüre herausgegeben („Spanplatten und Formaldehyd, Anwendungstechnische Empfehlungen", 1981), in der neben dem bauaufsichtlichen Bereich auch die Verwendung von Spanplatten in der Möbelherstellung behandelt wird. Der Bundesverband deutscher Holzhandel hat ebenfalls eine Information herausgegeben (s. Anhang: Spanplatten richtig verarbeitet).

Die Einhaltung der Formaldehyd-Richtlinie wirft heute für die Spanplattenhersteller keine Probleme mehr auf. Spanplatten der Emissionsklasse E 2 werden mit Harnstoff-Formaldehydharzen hergestellt. Spanplatten der Emissionsklasse E 1 werden mit speziell weiterentwickelten Aminoplastharzen sowie mit Phenol-Formaldehydharz und mit Isocyanaten (MDI) hergestellt (Roffael, 1980).

Durch neu entwickelte Aminoplaste kann die Formaldehyd-Emission aus Spanplatten auf eine Konzentration von 0,05 ppm unter den Prüfbedingungen beschränkt werden (Deppe, 1984 a). Spanplatten mit Phenol-Formaldehydharz und mit Isocyanaten emittieren praktisch kein Formaldehyd.

Die Formaldehyd-Richtlinie gilt für alle in ihrem Geltungsbereich eingesetzten Spanplatten, insbesondere für Bauspanplatten nach DIN 68 763, aber auch für alle anderen Spanplatten, z.B. Leichtspanplatten usw. Damit unterliegen alle diese Spanplatten im bauaufsichtlichen Bereich der Überwachungs- und Kennzeichnungspflicht (auf Lieferscheinen und auf den Platten selber). Hiermit zusammenhängende Fragen werden u.a. von der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, behandelt.

Die Güteüberwachung von Spanplatten im Rahmen der RAL-Gütegemeinschaft Spanplatten umfaßt auch die in den Normen geforderte Einhaltung der Emissionsklassen (DIN 68 763 Bauspanplatten).

In der Möbelherstellung und ähnlichen Bereichen kommen vorwiegend Platten nach DIN 68 761, Teil 1 und Teil 2, daneben auch solche, die keiner DIN entsprechen, zur Anwendung. DIN 68 761 beschreibt Empfehlungen, wonach die Platten höchstens der Klasse E 3 angehören sollen. Für die Verwendung der Spanplatten im Möbelbau und im Heimwerkerbereich bestehen behördlicherseits keine Vorschriften, z.B. bezüglich Normtyp und Emissionsklasse oder Art der Oberflächenbehandlung. Dies hat in der Praxis zur Folge, daß die emissionsgünstigen Spanplatten in diesem bedeutenden Markt mit dem größten Verwendungsanteil nur untergeordnete Bedeutung erlangen.

Die deutsche Spanplattenindustrie beschränkt sich auf die Herstellung von E 1- und E 2-Platten, unabhängig vom Verwendungszweck Bau oder Möbel. E 3-Platten werden in der deutschen Spanplattenindustrie, abgesehen von Fehlchargen, nicht mehr produziert; Platten dieser Klassen (und u.U. noch Formaldehyd-reichere) auf dem deutschen Markt stammen vorwiegend aus Importen.

Etwa 50 bis 55 % aller Spanplatten werden bereits ab Werk beschichtet (Deppe, 1984). Das Verzeichnis der geprüften und zugelassenen Beschichtungen und Bekleidungen wird vom Fraunhofer-Institut für Holzforschung (Wilhelm-Klauditz-Institut) in Braunschweig geführt (s. Anhang: Spanplatten richtig verarbeitet); hier handelt es

sich um die im Herstellungsbereich der Spanplatte eingesetzten Beschichtungssysteme.

Eine Nachbeschichtung von Spanplatten ist problematisch, aber möglich. Es ist darauf zu achten, daß nur Formaldehyd-arme Leime für Kaschierungen verwendet werden. Das gilt auch für den Heimwerkerbereich (Deppe, 1984). Da Formaldehyd-haltige Leime nicht kennzeichnungspflichtig sind, kann im Zweifelsfall Auskunft bei der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, eingeholt werden (Deppe, 1984). Von einigen Fertighausproduzenten werden zur nachträglichen Reduzierung der Formaldehyd-Belastung in den betroffenen Innenräumen nach Beschwerdeführung Polyethylenfolien eingesetzt.

Bei Sanierungen ist bei den Dichtungsmaterialien darauf zu achten, daß keine zusätzlichen Formaldehyd-Freisetzungen erfolgen.

Produktion und Verbrauchsstruktur von Spanplatten

Der Verbrauch an Spanplatten belief sich im Jahr 1981 in der Bundesrepublik Deutschland auf knapp 6 Mio m^3 (s. Tab. 5-4), in der EG auf etwa 18 Mio m^3 (Deppe, 1984). Hinsichtlich der Importquote geht man von ca. 15 % der Gesamtproduktion aus, die Tendenz ist steigend. Ein Großteil der Importe stammt aus den Ländern des Comecon, insbesondere aus der CSSR, Rumänien und Polen. Die CSSR exportierte z.B. vor drei Jahren ca. 10 000 m^3/a, heute 100 000 - 150 000 m^3/a. Die Qualität der Importplatten ist vergleichbar mit der E 3-Klasse, zum Teil jedoch noch schlechter (Deppe, 1984). Der Export der Bundesrepublik Deutschland liegt etwa in der Größenordnung des Imports.

Im **Bauwesen** beträgt der Verbrauch ca. 38 % (1981, s. Tab. 5-4). Hinsichtlich Formaldehyd ist dieser Bereich bauaufsichtlich geregelt. Folgende Spanplattentypen kommen für unterschiedliche Anwendungsbedingungen zum Einsatz (Deppe, 1984):

V-20: überwiegend Harnstoff-Formaldehydharze (meist E 1, weniger E 2, kaum E 3)

V-100: Phenol-, MDI-, Melamin-, MDI-Melamin-, MDI-Phenol-Formaldehydharze (E 1, selten E 2)

V-100 G: wie V-100 und zusätzlich Holzschutzmittelzusatz (ca. 1 % der Gesamtproduktion).

Es werden überwiegend E 1-Platten, zum geringeren Teil E 2-Platten (mit geeigneter Beschichtung) eingesetzt. E 3-Platten finden im bauaufsichtlichen Bereich keine Anwendung und werden vom Institut für Bautechnik, Berlin, nicht mehr zugelassen.

Im gesamten **Möbelbereich** beträgt der Verbrauch 52 % (1981), bei **Verpackungen** 2 %, im **Heimwerker-Bereich** 5 % und für verschiedene kleine Anwendungsgebiete 3 %. In diesen Bereichen wurden bisher nur etwa 15 % E 1-Platten eingesetzt (Deppe, 1984). E 2-Platten haben hier einen größeren Anteil. Es folgen E 3-Platten und als Importwaren u.U. noch schlechtere Qualitäten.

Damit wird deutlich, daß der überwiegende Teil der eingesetzten Spanplatten hinsichtlich der Emissionsklassen ungeregelt ist, was sich vor allem im geringen Verbrauch von E 1-Platten ausdrückt. Bei der Verwendung von beschichteten E 2- und E 3-Platten wird die Formaldehyd-Freisetzung zwar vermindert, jedoch kann die Einhaltung der Konzentration von 0,1 ppm selbst ohne zusätzliche Pro-

Tabelle 5-4: Produktion und Verbrauch von Holzspanplatten in der Bundesrepublik Deutschland im Jahr 1981 (VHI, 1984)

Inlandsproduktion			5 741 400 m³		
⁄ Export			654 000 m³		
+ Import			891 000 m³		
= Inlandsverbrauch			5 978 000 m³	(ohne Lageränderungen)	
Geschätzte Verteilung auf E 1/E 2/E 3 (in Tsd m³): Emissionsklassen f. Platten im unbeschichteten Zustand			E 1	E 2	E 3
Inlandsprod.	5 742	(100 %)	1 720 (30 %)	3 732 (65 %)	290 (5 %)
⁄ Export	654		20	570	64
= Quelle Inland	5 088		1 700	3 162	226
+ Quelle Ausland	891		45	117	730 (E 3 u. schlechtere)
= Verbrauch für	5 979	(100 %):	1 745 (29 %)	3 279 (55 %)	956 (16 %)
Möbel		52 %:	3 %	37 %	12 %
Bau		38 %:			
Wände/Decken		8 %:	6	2	—
Dächer		7 %:	7	—	—
Fußböden		8 %:	4	4	—
Einbauten		12 %:	5	7	—
Diverses		3 %:	2	1	—
Verpackung		2 %:	—	—	2
Heimwerker		5 %:	2	2	1
Verschiedenes		3 %:	—	2	1
			29 %	55 %	16 %
in % und Tsd m³					
Möbel			3 % = 180 Tsd m³	37 % = 2 206 Tsd m³	12 % = 717 Tsd m³
Bau			24 % = 1 444 Tsd m³	14 % = 835 Tsd m³	0 0
Anderes			2 % = 120 Tsd m³	4 % = 238 Tsd m³	4 % = 239 Tsd m³

duktemittenten und unter vergleichbaren Bedingungen, wie sie zur Prüfung herangezogen werden, nicht als gesichert angesehen werden. Hinzu kommt, daß eine Beschädigung der Beschichtung (z.B. Bohren, Sägen) wieder zu vermehrter Freisetzung führt.

Auch mit Spanplatten verwandte Produkte, wie die mitteldichten Faserplatten (Medium-Density-Fiberboards, MDF) aus Italien, Schweden, Spanien, haben auf dem deutschen Markt gewisse Bedeutung; diese Produkte enthalten keine Späne, sondern Fasern. Bei diesen Produkten ist eine bedeutend stärkere Formaldehyd-Abspaltung möglich. In der Bundesrepublik Deutschland ist diese Type durch DIN 68 754 definiert.

Eigenschaften verschiedener Leimharz-Arten

Unbeschichtete E1-Platten enthalten Leime auf der Basis von modifizierten Aminoplastharzen (MUF), Phenol-Formaldehydharzen (PF) oder Isocyanaten (Methyl-Di-Isocyanat, MDI). E2-Platten enthalten in der Regel Harnstoff-Formaldehydharze (UF).

Während durch Hydrolyse aus UF-Harzen Formaldehyd abgespalten werden kann, ist wegen der stabileren Phenol-Formaldehyd-Bin-

dung bei PF-Platten eine nennenswerte Formaldehyd-Freisetzung aus den Produkten nicht gegeben. Dies trifft bei normalem Produktionsablauf auch auf Phenol zu (Deppe, 1984). Die gesundheitliche Relevanz von MDI ist z.Z. nicht bewertbar; hier ist der Arbeitsschutz zu beachten. Belastungen bei der Anwendung sind bisher nicht festgestellt worden. Diese beiden Plattentypen unterscheiden sich von den Harnstoff-Formaldehyd-Platten (UF) bei hohem Feuchtigkeitseinfluß, vor allem bei wechselnder Feuchte, verstärkt bei Temperaturen über 70° C, wie folgt:

UF: quillt auf und verliert an Festigkeit

PF: quillt auf, aber hält Festigkeit

MDI: quillt weniger auf und hält Festigkeit

Die Anforderungen hinsichtlich der Eigenschaften gegenüber Feuchtigkeitseinflüssen sind in DIN 68 800 Teil 2 festgelegt. Die Plattentypen unterscheiden sich auch durch andere Eigenschaften (z.B. Verleimbarkeit mit anderen Werkstoffen).

Kostenvergleich

Die Kosten der verschiedenen Plattentypen hängen vom Anteil der Festharze und den verschiedenen Fertigungsbedingungen ab. Die verschiedenen Plattentypen enthalten an Festharz:

UF-Platten für den Möbelbau ca. 6 bis 8 %

UF-Platten für den bauaufsichtlichen Bereich ca. 10 bis 12 %

PF-Platten ca. 11 %

MUF-Platten ca. 11 bis 14 %

MDI-Platten ca. 7 bis 8 %.

Die Kostenrelationen zwischen den verschiedenen Plattentypen variieren in Abhängigkeit von den Einstandspreisen für das verwendete Festharz und von den unterschiedlichen Fertigungsbedingungen.

Plattentyp	: UF	PF	MDI
Kosten/kg Festharz	: 1	bis zu 1,5/1,8	bis zu 3/3,5
Kosten/m² Platte mit 19 mm Dicke	: 1	bis zu 1,15/1,4	bis zu 1,25/1,5

Die Kosten für den Leim haben einen Anteil von etwa 10 bis 20 % an den Kosten für Spanplatten. Bei der Produktionsumstellung von E2- auf E1-Platten, die ausschließlich der Verminderung von Formaldehyd-Emissionen diente, wäre maximal eine Kostenerhöhung um etwa 3 bis 10 % zu erwarten.

Im Möbelbereich werden für den Korpusbau ca. 80 % Spanplatten verwendet. Die Spanplatteneinstandspreise haben in aller Regel nur einen geringen Anteil am Möbelendpreis. Abhängig vom Verarbeitungsgrad gehen diese Kosten in der Regel zu knapp 10 %, selten wesentlich höher in die Herstellungskosten der Möbel ein. Die Möbelrückwände werden teilweise aus Hartfaserplatten gefertigt, die sehr wenig Formaldehyd enthalten, z.T. aber auch aus dünnen Spanplatten (Kalanderspanplatten), die Formaldehyd enthalten können.

5.3.2 Luftbelastung durch Aminoplast-Ortschäume in Innenräumen

Zur Wärmeisolierung von Mauerhohlräumen oder anderen konstruktiven Elementen werden Aminoplastharze an Ort und Stelle verschäumt. Dabei wird eine Mischung aus einer wässrigen Harnstoff-Formaldehydharz-Lösung mit einer durch Druckluft aufgeschäumten Tensid-Lösung ausgebracht. Während und nach dem erfolgten Aushärtungsprozeß wird Formaldehyd frei. Die resultierende Belastung von Innenräumen hängt u.a. von Art und Sorgfalt der Ausführung, Ausmaß des Formaldehyd-Überschusses, Menge und Rate der Freisetzung, Temperatur und Feuchtigkeit ab. Führt aus Ortschäumen freigesetztes Formaldehyd zu Befindlichkeitsstörungen, so ist eine Nachbesserung an der Isolierung häufig kaum durchführbar (Rothweiler et al., 1983).

In Kanada und einigen Bundesstaaten der USA haben Beschwerden betroffener Bewohner dazu geführt, daß der Einsatz von Aminoplast-Ortschäumen jedenfalls vorläufig untersagt wurde (Minister Nat. Health and Welfare, 1980).

In der Bundesrepublik Deutschland bestehen Richtlinien, die sowohl eine sachgerechte Auswahl von Rohstoffen und Verarbeitungsgeräten als auch eine ordnungsgemäße Herstellung der Ortschäume vorsehen. Das Bundesgesundheitsamt hat an Ortschäumen Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurden in einem Modellversuch bei Einhaltung üblicher Werte für Temperatur, Luftfeuchtigkeit und Luftwechsel Formaldehyd-Konzentrationen in der Umgebungsluft festgestellt, die anfangs im Bereich von etwa 6 mg/m³ lagen. Selbst nach acht Monaten lagen die Werte noch über 1 mg/m³. Bei der Anwendung von Aminoplast-Ortschaum zur Wärmeisolation bewohnter Gebäude müssen daher strenge Maßstäbe an die Güte der Ausführung gestellt werden.

Die Güteschutzgemeinschaft Aminoplast-Montage-Schaum vergibt an Firmen, die sich einer verstärkten Eigen- und Fremdüberwachung sowie besonderen Qualtitätsanforderungen unterwerfen, ein Gütezeichen.

Die Einhaltung des vom BGA empfohlenen Innenraum-Grenzwertes von 0,1 ppm für Formaldehyd kann bei den herkömmlichen Aminoplast-Ortschäumen für sich allein nur dann gewährleistet werden, wenn sichergestellt ist, daß die warme Innenseite relativ diffusionsdicht und die kalte Außenseite diffusionsoffen ist. Da dies in vielen Fällen nicht erfüllbar ist (z.B. Sanierungsmaßnahmen von Altbauten), sollte generell auf die Anwendung dieser Materialien verzichtet werden.

Die DIN 18 159 Teil 2 „Schaumkunststoffe als Ortschäume im Bauwesen — Harnstoff-Formaldehyd-Ortschaum für die Wärmedämmung" ist von den meisten Bundesländern bauaufsichtlich eingeführt und gilt somit als anerkannte Regel der Technik. Sie wird derzeit ergänzt. Die Ergänzung soll unter anderem die Vorschrift enthalten, daß fertiggestellte Ortschäume (für sich allein) keine beeinträchtigenden Formaldehyd-Mengen abgeben dürfen und bezieht sich dabei auf den vom Bundesgesundheitsamt vorgeschlagenen zulässigen Grenzwert für Innenräume von 0,1 ppm = 0,12 mg/m³. Dieser Wert wird bisher auch für die Zulassung der Materialien durch das Institut für Bautechnik zugrunde gelegt.

Neuere Untersuchungsergebnisse sollen inzwischen vorliegen, wonach bei den Ortschäumen Typen entwickelt wurden, die nur noch solche Mengen an Formaldehyd emittieren, die denen der Holzwerkstoffe der Emissionsklasse E 1 zumindest nach einiger Zeit in etwa vergleichbar sind (Marutzky, 1984). Ein wesentliches Kriterium ist je-

doch auch in diesem Zusammenhang die richtige Art der Verarbeitung (Vorbehandlung und Ausstattung der auszuschäumenden Hohlräume). Erfahrungen mit den Bedingungen des Baubetriebes machen die Problematik der Realisierbarkeit dieser idealen Bedingungen deutlich. Dies gilt insbesondere für Altbauten. Ortschaummaterialien, die vergleichbar niedrige Konzentrationen wie die neu entwickelten aminoplastharzverleimten Spanplatten oder Spanplatten mit anderen Leimsorten (0,05 ppm unter den vorgeschriebenen Prüfbedingungen) sicher einhalten können, sind bisher nicht bekannt geworden. Daher muß auch bei diesen neu entwickelten Ortschäumen bei gleichzeitigem Auftreten anderer Emittenten grundsätzlich mit einer Überschreitung des Grenzwertes von 0,1 ppm gerechnet werden. Für die Wärmedämmung sind andere Materialien zu gleichen Kosten verfügbar. Bei Neubauten ist diese Art der Isolierung ohnehin vermeidbar.

5.3.3 Luftbelastung durch Zigarettenrauch in Innenräumen

Wie bei anderen unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen entsteht auch beim Rauchen von Zigaretten Formaldehyd. Im Gesamtzigarettenrauch wurden ca. 1,5 mg Formaldehyd pro Zigarette festgestellt, der sich etwa im Verhältnis 1 : 50 auf Haupt- und Nebenstrom verteilt (Hauptstrom = Inhalationsrauch : 30 μg, Nebenstrom : 1526 μg) (Klus u. Kuhn, 1982; Jermini et al., 1976). In anderen Untersuchungen wurden bis zu 73 μg Formaldehyd je Zigarette im Hauptstrom festgestellt (IARC, 1982; Mansfield et al., 1977; Newsome et al., 1965).

Die Konzentrationen von Formaldehyd im Hauptstromrauch liegen nach Untersuchungen von Weber-Tschopp et al. (1977) bei 60 bis 130 mg/m^3. Ein Raucher, der täglich 20 Zigaretten raucht, dürfte auf diese Weise eine Formaldehyd-Menge inhalieren, die im Bereich von 1 mg pro Tag liegt.

Naturgemäß belastet Formaldehyd aus Zigaretten nicht nur den Raucher selbst, sondern auch die Raumluft. So wurden in einem Prüfraum unter Bedingungen, wie sie in normalen Wohnungen auch auftreten (50 m^3 Raumvolumen, einmaliger Luftwechsel je Stunde), beim Rauchen von sechs Zigaretten nach 15 Minuten Formaldehyd-Konzentrationen erreicht, die deutlich über 0,1 ppm lagen (WKI, 1982). Bei einer anderen Untersuchung entstanden nach Abbrand von 5 bis 10 Zigaretten in 30 m^3 großen Räumen mit geringem Luftaustausch Formaldehyd-Konzentrationen von 0,18 bzw. 0,32 ppm (Weber-Tschopp et al., 1976; Weber 1982). Formaldehyd aus Zigaretten kann somit auch für Nichtraucher durch Passivrauchen eine bedeutende Belastung darstellen, zumal über eine Wirkungsverstärkung von gasförmigem Formaldehyd durch Rauchpartikel und Aerosole berichtet wurde (Rylander, 1974; Weber-Tschopp et al., 1977).

5.3.4 Luftbelastung in Krankenhäusern (Desinfektion)

Eigenschaften von Formaldehyd im Vergleich zu anderen Wirkstoffen

Hinsichtlich der Wirksamkeit zeichnet sich Formaldehyd gegenüber anderen für Desinfektionsmittel verwendeten Wirkstoffen durch eine Kombination günstiger Eigenschaften aus:

— Er besitzt ein breites Wirkungsspektrum; er ist sowohl gegen Bakterien, Mykobakterien, Pilze und vor allem auch Viren wirksam.

— Er vermag auch bakterielle Sporen abzutöten.

— Er ist ein in Wasser gut lösliches Gas und vermag somit auch Keime abzutöten, die beim Ausbringen des Desinfektionsmittels nicht unmittelbar erreicht wurden.

— Er wird in seiner Wirksamkeit durch Eiweiß und ähnliche Belastungen nicht oder nur wenig beeinträchtigt.

— Seine Wirksamkeit ist vom pH-Wert des Milieus praktisch unabhängig.

— Die Wirkstofflösungen sind unbegrenzt haltbar.

— Er zeigt nur geringe korrodierende Wirkungen.

Die zur Verhütung und Bekämpfung von Krankenhausinfektionen und Seuchen verwendeten Desinfektionsmittel müssen vor allem unempfindlich sein gegen organische Substanzen, wie z.B. Blut, Serum und Sputum, in die die Krankheitserreger in der Regel eingebettet sind. Die Mittel sollten zugleich ein breites Wirkungsspektrum besitzen. Die Wirkstoffe Chlor, chlorabspaltende Verbindungen und Persäuren, die gleichfalls ein breites Wirkungsspektrum besitzen, sind gegenüber organischen Belastungen sehr empfindlich. Die gegen organische Belastungen unempfindlichen Wirkstoffe, wie vor allem Phenol, Kresol und p-Chlor-m-Kresol, versagen gegenüber zahlreichen Viren. In die engere Wahl kommen somit nur Aldehyde, von denen sich neben dem Formaldehyd lediglich Glutardialdehyd und Glyoxal als Wirkstoffe von Desinfektionsmitteln haben durchsetzen können. Glyoxal ist allerdings gegen Mykobakterien und Viren nur schwach wirksam, zum Teil sogar unwirksam. Ferner ist es bei der praktischen Anwendung unzuverlässig, weil es nur dann optimale Wirkung zeigt, wenn die Desinfektionsmittel-Lösungen an der behandelten Oberfläche antrocknen. Der Glutardialdehyd ist dem Wirkungsspektrum nach dem Formaldehyd zwar sehr ähnlich, doch sind seine Wirksamkeit und seine Stabilität vom pH-Wert abhängig. Im alkalischen Milieu ist er gut wirksam und sogar sporizid, jedoch nicht lagerbeständig; im sauren Bereich ist er stabil, aber nur verzögert wirksam. Die Verwendbarkeit von Glutardialdehyd ist auch dadurch eingeschränkt, daß er einen stechenden Geruch besitzt und die Schleimhäute reizt.

Luftbelastung

Zum Umfang der Formaldehyd-Belastung von Innenräumen s. Tabelle 5-3.

Risiko-Nutzen-Bewertung für einzelne Anwendungsbereiche

Nutzen und Risiko der Verwendung von Formaldehyd zur Desinfektion müssen im Hinblick auf den zu desinfizierenden bzw. sterilisierenden Gegenstand bewertet werden:

— Hände und Haut

Bei der Hände- und Hautdesinfektion spielt Formaldehyd nur eine untergeordnete Rolle, weil für diesen Anwendungsbereich Mittel verwendet werden müssen, die schnell wirken. Diese Voraussetzung ist bei Formaldehyd erst bei so hohen Konzentrationen gegeben, die nicht mehr am Menschen angewendet werden können. Ein Sonderfall ist die Verwendung von Formaldehyd in Mitteln zur Fußpilzprophylaxe. Für diesen Anwendungsbereich werden die Mittel im Vollzug des Arzneimittelgesetzes einem Zulassungsverfahren unterworfen.

— Instrumente und Geräte

Die thermische Desinfektion oder Sterilisation mit heißem Wasser oder gesättigtem gespannten Wasserdampf ist nach wie vor die sicherste Methode. Dagegen ist die Desinfektion von Instrumenten durch Einlegen oder Spülen in Desinfektionsmitteln wie auch die Desinfektion oder Sterilisation von Instrumenten und Geräten durch Behandeln mit gasförmigen mikrobiziden Stoffen eine Notmaßnahme.

Chemische Mittel sollten nur dann angewendet werden, wenn die Objekte aus thermolabilem Material bestehen oder thermolabile Bauteile enthalten. Der Anwender sollte vom Hersteller verbindliche Angaben über die Art und Durchführung des anzuwendenden Desinfektions- und Sterilisationsverfahrens einholen und dann Objekten den Vorzug geben, die thermisch desinfiziert bzw. sterilisiert werden können. Ist eine thermische Behandlung des gesamten Gerätes nicht möglich, so sollten zumindest die Bauteile, von denen Infektionen ausgehen können, z.B. bei Inhalationsgeräten Teile wie Wasserbehälter und Schläuche, auszubauen und thermisch desinfizierbar bzw. sterilisierbar sein.

Ist eine chemische Desinfektion oder Sterilisation unumgänglich, kann auf Formaldehyd nicht verzichtet werden. Für den Bereich der Sterilisation ist insbesondere zu berücksichtigen, daß Formaldehyd eine der wenigen Substanzen ist, die als gasförmiges Sterilisationsmittel verwendet werden. Zur Zeit ist dies die einzige Alternative zum Ethylenoxid, das im Umgang wesentlich gefährlicher ist.

Bei der Abwägung der Risiken muß unterschieden werden zwischen der Behandlung des Objektes vor der Reinigung und der Behandlung des Objektes vor der Wiederverwendung. Bei der Behandlung des Objektes vor der Reinigung (der klassische Fall der Desinfektion), z.B. durch Einlegen in Formaldehyd-haltige Desinfektionsmittel, kann die Exposition des Personals durch entsprechende Schutzmaßnahmen (Handschuhe, Atemmaske beim Ansetzen der Lösung, Abdecken der Gefäße) niedrig gehalten werden. Für den Patienten ist jedes Risiko ausgeschlossen, sofern die Objekte nach der Desinfektion ordnungsgemäß gereinigt und gespült werden.

Werden die Instrumente oder Geräte unmittelbar vor der Wiederverwendung mit Formaldehyd desinfiziert bzw. sterilisiert, so kann das Personal in ausreichendem Maße geschützt werden, da die Verfahren in geschlossenen Apparaten ablaufen. Dabei ist sicherzustellen, daß der Formaldehyd-Gehalt der in der Behandlungskammer enthaltenen Luft vor dem Öffnen der Kammer hinreichend niedrig ist, bzw. daß die Formaldehyd-haltige Luft in zweckmäßiger Weise aus der Kammer abgesaugt wird.

— Inkubatoren

An den behandelten Objekten, wie z.B. Inkubatoren und Beatmungsgeräte, wurden Rückstände festgestellt. Hier sind Industrie und Forschung gefordert, durch Optimierung der Verfahrenstechniken zu tolerierbaren Restmengen an Formaldehyd zu kommen.

Nach derzeitigem Stande werden in Deutschland Inkubatoren für Früh- und Neugeborene häufig sowohl in Formaldehyd-Kammern wie auch mit der Scheuer-/Wischdesinfektion desinfiziert. Dabei ist nicht sichergestellt bzw. Vorsorge getroffen, daß vor der Wiederbenutzung die Formaldehyd-Konzentration der Innenluft in diesen Geräten auf unbedenklich geringe Werte abgeklungen ist.

Unabhängig von der abschließenden Klärung dieser Problematik hat die ad-hoc-Kommission des Bundesgesundheitsamtes „Formaldehyd in Inkubatoren" eine Empfehlung ausgesprochen, die darauf abzielt, die Formaldehyd-Belastung für Früh- und Neugeborene so gering wie möglich zu halten (Bundesgesundhbl., 1983, 54).

Hersteller von Inkubatoren sind aufgefordert, die Geräte und Verfahren zu deren Desinfektion derart zu konzipieren oder zu verbessern, daß die Belastungen der Innenluft durch Chemikalien ausgeschlosen sind. Das bedeutet, daß Inkubatoren entwickelt werden sollten, die einer thermischen Desinfektion standhalten.

— Textilien, insbesondere Wäsche

Die Desinfektion von Wäsche u.a. durch Einlegen in Formaldehyd-haltige Lösungen wird nur in geringem Maße durchgeführt. Das Mittel der Wahl sind die thermischen Desinfektionsverfahren: Wäschedesinfektionsverfahren in Verbindung mit dem Waschprozeß bzw. Dampfdesinfektion der Textilien. Chemothermische Waschverfahren mit Formaldehyd als Wirkstoff spielen eine äußerst geringe Rolle und sind größtenteils durch andere Verfahren ersetzbar.

Muß Formaldehyd zur Desinfektion von Textilien u.ä. verwendet werden, so kann die Exposition der damit betrauten Personen durch entsprechende Schutzmaßnahmen gering gehalten werden (Handschuhe, Schutzmaske, Behandlungsgefäß während der Einwirkung geschlossen halten).

— Matratzen u.ä.

Die Desinfektion von Matratzen u.ä. durch Besprühen mit Desinfektionsmitteln ist zwar von einigen Hygienikern empfohlen worden, besitzt jedoch keine ausreichende Tiefenwirkung. Als verläßlichste Methode steht hierfür die Dampfdesinfektion zur Verfügung.

Die Desinfektion von Matratzen u.ä. durch Besprühen mit Desinfektionsmitteln kann nur dann sinnvoll sein, wenn sichergestellt ist, daß keine Keime in das Innere der Matratze gelangt sind. Dies ist nur dadurch zu erreichen, daß die Matratzen durch einen keim- und wasserdichten Überzug geschützt werden. Die Desinfektionsmaßnahme entspricht dann einer Desinfektion von Oberflächen.

— Oberflächen (z.B. Möbel, Wände, Fußböden)

Es handelt sich hierbei um einen Bereich, in dem Formaldehyd-haltige Mittel am häufigsten verwendet werden, aber auch zu den stärksten Belästigungen und Expositionen führen können. In diesem Bereich ist das Ausmaß, in dem Desinfektionsmaßnahmen notwendig sind, am heftigsten umstritten. Aldehyd-haltige Desinfektionsmittel werden bevorzugt verwendet, weil sie verläßlich wirksam und vor allem viruzid sind.

Einig sind sich die Hygieniker hinsichtlich der Notwendigkeit der gezielten Wisch-Desinfektion unmittelbar nach Kontamination der Flächen mit Stuhl, Blut, Urin, Eiter usw. und der Desinfektion von Flächen, die häufig von den Händen des Personals und der Patienten berührt werden. Umstritten ist das Ausmaß, in dem routinemäßig, d.h. nach einem vorgegebenen Zeitplan, sog. prophylaktische Flächendesinfektionen, insbesondere von Fußböden und Einrichtungsgegenständen, durchgeführt werden sollen. Während einige Hygieniker sie für alle „patientenbezoge-

nen" Bereiche für notwendig erachten, sind andere der Ansicht, daß lediglich in Operationssälen, Infektionsstationen, Dialysestationen und Räumen, in denen invasive Eingriffe vorgenommen werden, routinemäßige Flächendesinfektionen erforderlich sind. Die Forderung nach routinemäßigen Desinfektionen in allen „patientenbezogenen" Bereichen erfolgt mit dem Hinweis auf die Einschleppung von Krankheitserregern, auf den geringen zusätzlichen Arbeitsaufwand und auf die Gefahr der Keimverbreitung durch Wischwasser, Aufnehmer, Feuchtmops u.a. bei einer Reinigung ohne Desinfektion. Als Gegenargument wird angeführt, daß ein Zusammenhang zwischen Fußbodendesinfektion und Infektionsrate bisher nicht nachgewiesen werden konnte, daß die Anwendung von Desinfektionsmitteln auf Fußböden keine anhaltende Verminderung der Keimzahl bewirkt und daß keimhaltiger Staub nur mit großen Schwierigkeiten und in geringer Menge bis auf Bett- oder OP-Tischhöhe aufgewirbelt werden kann.

Es wird kaum möglich sein, den Nutzen der routinemäßigen prophylaktischen Flächendesinfektion experimentell zu belegen. Es wird daher der Einschätzung des Verantwortlichen überlassen bleiben müssen, in welchem Ausmaß er unter Berücksichtigung der örtlichen Gegebenheiten prophylaktische Flächendesinfektionen für notwendig hält. Dies entspricht auch dem Grundgedanken des § 10 des Bundes-Seuchengesetzes, nach dem der Verantwortliche das Erforderliche zu veranlassen hat, ohne daß ihm bestimmte Desinfektionsmaßnahmen für den Seuchenfall vorgeschrieben werden.

Die Flächendesinfektion mit Aldehyd-haltigen Desinfektionsmitteln ist die Maßnahme, die im Krankenhaus am häufigsten zu Belästigungen führt. Ihre Notwendigkeit sollte deshalb in jedem Einzelfall überdacht werden. Sofern das Mittel gegen Viren wirksam sein muß, sind Chlor oder organische oder anorganische Substanzen mit aktivem Chlor die einzige Alternative. Es wird sich nicht vermeiden lassen, Aldehyd-haltige Präparate für die Desinfektion von Oberflächen zu verwenden. Die Patienten sind dabei vorübergehend einer Aldehyd-haltigen Luft ausgesetzt. Ihre Exposition kann durch Lüften des Raumes verringert werden. Nach dem Abreiben mit der Desinfektionsmittel-Lösung dürfen auf der Oberfläche keine Pfützen verbleiben, aus denen Aldehyd über längere Zeit an die Raumluft abgegeben wird. Mit Desinfektionsmittel-Konzentrationen, die auch bei einer Einbettung der Keime in Blut, Eiter usw. wirksam sind, sollten in Gegenwart der Patienten keine großflächigen Desinfektionen durchgeführt werden. Das Personal, das die Flächendesinfektion vornimmt, kann sich gegen den direkten Kontakt mit der Desinfektionsmittel-Lösung durch Handschuhe schützen, ist aber der Aldehyd-haltigen Luft unter Umständen über längere Zeit ausgesetzt. Die Möglichkeit, Atemmasken zu benutzen, hat nur theoretischen Wert, da die Masken bei diesen Desinfektionsarbeiten als viel zu lästig empfunden und daher nicht getragen werden.

— Räume

Bei der umfassenden Raumdesinfektion durch Verdampfen oder Vernebeln von Desinfektionsmitteln ist Formaldehyd das Mittel der Wahl. Nur mit Hilfe eines gasförmigen Wirkstoffes wie Formaldehyd ist es möglich, auch diejenigen Oberflächen zu erreichen, die nicht unmittelbar bei Ausbringen der Wirkstofflösung mit dem Desinfektionsmittel-Aerosol in Berührung gekommen sind. Das Verfahren ist mit einer erheblichen Belästigung durch Formaldehyd verbunden, vor allem, weil bei der seit Jahrzehnten üblichen Methodik in dem Raum unverhältnismäßig große Restmengen an Formaldehyd zurückbleiben und nur

langsam abnehmen. Die Verdampfung oder Vernebelung von Formaldehyd-Lösungen sollte deshalb nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden, die sich aus der epidemiologischen Situation ergeben, z.B. bei Erkrankungen an virusbedingten hämorrhagischem Fieber, Milzbrand und in Sonderfällen auch bei Erkrankungen an Tuberkulose. In den Räumen ist nach der erforderlichen Einwirkungsdauer eine entsprechende Menge Ammoniak zur chemischen Bindung des Formaldehyds zu verdampfen. Der Raum ist anschließend mehrere Tage lang zu lüften. Aber auch nach diesen Vorbeugungsmaßnahmen werden sich die im Raum befindlichen Restmengen an Formaldehyd nur allmählich verringern. Die mit diesen Restmengen verbundene Exposition der Benutzer des Raumes ist in starkem Maß von der relativen Luftfeuchte abhängig und bedarf erforderlichenfalls der Überwachung. Erfahrungen geben Hinweise darauf, daß es möglich sein sollte, durch Modifikation der Verfahrenstechnik mit geringeren Mengen an Formaldehyd auszukommen als bisher üblich.

5.3.5 Luftbelastung an Arbeitsplätzen

Die Exposition am Arbeitsplatz kann durch Herstellung von oder Umgang mit Formaldehyd oder Formaldehyd-haltigen Produkten erfolgen. Eine Auswahl der Berufsgruppen, die Formaldehyd ausgesetzt sein können, geben die Tabellen 5-5 und 5-6 wieder, die einer Zusammenstellung amerikanischer Daten entstammen.

Die für einige Berufsgruppen zusammengetragenen möglichen Expositionsgrößen sind in der Tabelle 5-7 wiedergegeben.
Belastungen durch Formaldehyd an Arbeitsplätzen in der Bundesrepublik Deutschland und der DDR sind der Tabelle 5-8 zu entnehmen.
Die Arbeitsplatzkonzentrationen werden in mehr als 20 Industriestaaten durch gesetzliche Vorschriften geregelt (s. Kap. 13.3).

Tabelle 5-5: Formaldehyd-expositionsgefährdete Berufe (IARC, 1982)

Anatomen	Färber
Landarbeiter	Einbalsamierer
Bäcker	Gießereiarbeiter
Friseure	Schädlingsbekämpfer
Biologen	Möbellackierer
Buchbinder	Pelzverarbeiter
Botaniker	Glasbeizer
Textilarbeiter	Lackierer
Gerber	Erdölarbeiter
Histologie-Assistenten	Gärtner (Bodensterilisation u. Gewächshausbetrieb)
Sektionsgehilfen	Tierpräparatoren
Medizinisches Personal (incl. Pathologen u. Chirurgen)	Kammerjäger
	Beschäftigte in Oberbekleidungsgeschäften

Tabelle 5-6: Formaldehyd-expositionsgefährdete Beschäftigte (IARC, 1982)

Beschäftigte in der Herstellung von:

Brandschutzmitteln	Harzen
Formaldehyd-Harzen	Gummi
Formaldehyd	Isolierschutz
Spiegeln	Deodorants
Plastik	Desinfektionsmitteln
Holzschutzmitteln	Arzneimitteln
Lacken	Einbalsamierungsmitteln
Papier	Ethylenglykol
Spanplatten	Düngern
Pentaerythrit	Leim- und Bindemitteln
Fotopapier u. -filmen	Hexamethylentetramin
	Tinte

Tabelle 5-7: Beispiele für Formaldehyd-Expositionen am Arbeitsplatz (IARC, 1982 mit Ergänzungen)

	ppm	Meßjahr
Stoffverarbeitung	1 - 11	1955
(Schneiden u. Nähen)	0,13 - 0,45	1959
Harzherstellung	16 - 30	1961
Papierproduktion und Papierverarbeitung	0,9 - 1,6	1961
Bekleidungsproduktion	0,9 - 2,7	1966
Bekleidungsgeschäfte	0,9 - 3,3	1966
Textilherstellung	bis 2,7	1968
Holzverarbeitung	31,2 max.	1968
Furnier- und Spanplattenwerk	0,04 - 10,9	1971
Textilverarbeitung	bis 5,0	1971
Schaffelfärbereien	4,07 - 63,41	1971
Einbalsamieren (im Bestattungsinstitut)	0,09 - 5,26	1975
Gummiverarbeitung	0,4 - 0,8	1975
Präpariersaal *	0,2 - 2,35	1974
Präpariersaal (FU Berlin) **	bis zu 1	1982
Fotoindustrie ***	bis 9,6	1940 bis 1964

* Rader (1974)
** Wegner (1982 b)
*** Friedlander et al. (1982)

Tabelle 5-8: Belastungen durch Formaldehyd an Arbeitsplätzen in der Bundesrepublik Deutschland und in der DDR[1]

Industriezweig/ Arbeitsplatz	Konzentrations-bereich (mg/m³)	Probenzahl	Probenahme-dauer (min)	Literatur
Herstellung von Spanplatten A[2]				(Flick, 1975)
Bedienungsstand der Presse	0,6 - 3,2	11	30-40	
Ausgang der Presse	0,7 - 4,1	4	30-40	
Mischer	3,1 - 6,5	2	30-40	
Rollenbahn	2,5 - 2,7	2	30-40	
Plattenwender	3,8 - 4,7	2	30-40	(Flick, 1975)
Herstellung von Spanplatten B				(Einbrodt et al., 1976)
Presse	1,12	k.A.	k.A.	
Pressenauszug	1,43	k.A.	k.A.	
Plattenband	1,29	k.A.	k.A.	
Anatomischer Präpariersaal A	0,37 - 1,31	4	k.A.	(Einbrodt et al., 1976)
Anatomischer Präpariersaal B	0,39 - 0,69	6	k.A.	(Triebig et al., 1980)
Herstellung und Verarbeitung (Harzherstellung)	<0,012 - 1,2	199	k.A.	(Goldmann et al., 1982)
Desinfektion im Krankenhaus[3]	0,2 - 9,0	95	15	(Senf et al., 1982)
Gießerei A				(Schütz u. Wolf, 1980)
Kernfertigung Hot Box	0,12 - 5,4	15	60	
Kernfertigung Cold Box und Pet Set	0,06 - 0,6	15	60	
Kalthärtende Furanharzbinder	0,12 - 2,34	15	60	
Kalthärtende Phenolharzbinder	0,12 - 2,16	15	60	
Gießplätze, Kühl- u. Ausleerstrecken	0,12 - 15,6	15	60	
Gießerei B				(Schaffernicht u. Hädge, 1975)
von Maßnahmen	5,2 - 10,5	8	30	
nachher	0,06 - 5,2	8	30	
Lager (Textilgroßhandel)	1,1	k.A.	k.A.	(MAGS, 1982)

k.A. keine Angaben
1 Bis 1971 betrug der MAK-Wert für Formaldehyd 5 ppm (6 mg/m³); ab 1971 gilt ein MAK-Wert von 1 ppm (1,2 mg/m³)
2 Die meisten Messungen wurden in den Jahren 1968-1970 durchgeführt
3 15 verschiedene Einrichtungen

5.3.6 Zusammenfassende Beurteilung der Situation in Innenräumen und an Arbeitsplätzen

Innenraumbelastungen durch Formaldehyd abseits von Formaldehyd-belasteten Arbeitsplätzen und von Krankenhäusern entstehen durch Freisetzung aus Formaldehyd-haltigen Produkten und bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsvorgängen. Langfristig anhaltende Konzentrationen oberhalb der bisher als zulässig betrachteten Immissionskonzentration von 0,1 ppm = 120 μg/m³ bestehen häufig insbesondere bei Verwendung von Spanplatten der Emissionsklasse E 2 und schlechter sowie bei Anwendung von Aminoplast-Ortschäumen. Dies ist selbst dann möglich, wenn sie jeweils für sich allein ohne weitere Emittenten auftreten. Auch starkes Rauchen kann zu diesen hohen Innenraumbelastungen über 0,1 ppm führen.

Daneben können sonstige Bauprodukte, wie Parkettversiegelungen, Lacke, Formaldehyd-haltige Textilien (Gardinen) u.a. mehr, Formaldehyd freisetzen. Auch in diesen Produkten sind Aminoplaste meist die Ursache. Bei Einsatz von E 1-Platten ist eine Überschreitung der Konzentration von 0,1 ppm nur dann zu erwarten, wenn zusätzliche Emittenten in ausreichender Menge vorhanden sind, oder wenn die realen Verwendungsbedingungen im Vergleich zu den vorgeschrie-

benen Prüfbedingungen ungünstiger sind. Dies kann in der Praxis leicht möglich sein.

Möglichkeiten der Emissionsminderung sind durch Verwendung Formaldehyd-armer Einsatzstoffe oder von alternativen Produkten ohne Formaldehyd vor allem im Bereich der Spanplatten und Ortschäume gegeben.

In Krankenhäusern führen Desinfektionsmittel teilweise zu erheblichen Belastungen, die nach Stunden noch weit über 1 ppm hinausgehen können.

Messungen an Arbeitsplätzen in Formaldehyd-verarbeitenden Betrieben belegen, daß die maximal zulässige Konzentration von 1 ppm (s. Kap. 13.3) nicht immer eingehalten, ja z.T. sogar extrem überschritten wird.

6. Toxikokinetik und Biotransformation

Inhalierter Formaldehyd wird überwiegend in den oberen Luftwegen absorbiert. Systemische Wirkungen des Formaldehyd sind kaum zu erwarten, da es bereits am Eintrittsort zur Verstoffwechselung oder zur Bindung an Makromoleküle kommt.

Formaldehyd-Konzentrationen in der Atemluft oberhalb von 0,5 ppm bewirken beim Menschen eine Tendenz zu vermehrter Formiatausscheidung im Urin. Diese Formiatausscheidung wurde zur Erfassung der Formaldehyd-Belastung vorgeschlagen.

6.1 Formaldehyd-Aufnahme in den Organismus

Eine Belastung des Organismus durch Aufnahme von exogenem Formaldehyd kann erfolgen:

- via Respirationstrakt
- via Magen-Darm-Trakt
- via Hautoberfläche.

Nach Egle (1972) beträgt die Aufnahmerate von inhaliertem Formaldehyd via Atemwege und Lunge beim Hund, unabhängig von der Atemfrequenz und -tiefe, 95 - 100 % der inhalierten Menge. Der weitaus größte Anteil der Gesamt-Formaldehyd-Aufnahme erfolgte in den oberen Luftwegen einschließlich der Nase, ein geringerer Formaldehyd-Anteil wurde in den tiefen Bronchien und Lungenalveolen aufgenommen. Diese Befunde werden durch Untersuchungsergebnisse über das resorptive Verhalten von inhaliertem ^{14}C-Formaldehyd in den oberen Luftwegen von Ratte und Maus bestätigt und in wesentlichen Punkten ergänzt (cf. IARC, 1982): ^{14}C-Formaldehyd-Inhalation führte bei der Ratte zu sofortiger Zunahme der ^{14}C-Gewebsradioaktivität, die zunächst weitgehend auf die Schleimhaut von Nase und oberen Luftwegen beschränkt war, danach jedoch rasch via Schleimhautdurchblutung auch in fast allen übrigen Körperorganen nachweisbar wurde. Dabei standen die durch hohe Zellproliferations- oder Proteinsynthese-Raten charakterisierten Gewebe stark im Vordergrund, was als Hinweis für rasche Verstoffwechselung oder Einbau eines Teils der resorbierten Formaldehyd-Mole-

küle zu deuten ist. Nach mehrstündiger ^{14}C-Formaldehyd-Exposition (15 ppm) fand sich bei Ratten und Mäusen das Maximum der Radioaktivität im vorderen Nasenraum an denselben Stellen der Schleimhaut, an denen bei anderen Versuchsreihen nach Langzeitexposition Läsionen und Tumoren aufgetreten waren.

Das Ausmaß der Aufnahme der ^{14}C-Radioaktivität des inhalierten Formaldehyd korreliert mit der Größe der Schleimhautfläche, die in der Nasenhöhle von Maus und Ratte zur Resorption von Formaldehyd zur Verfügung steht. Dazu kommt, daß bei wiederholter Exposition das Atemminutenvolumen bei der Maus im Gegensatz zur Ratte absinkt. Aus beidem resultiert, daß bei gleicher Atemluftkonzentration die Exposition der Nasenschleimhaut der Maus nur halb so groß ist wie die der Ratte (Chang et al., 1983; Swenberg et al., 1983).

Ob und in welchem Umfang diese und andere Beobachtungen bei Nasenatmern wie Hund, Ratte usw. tatsächlich Rückschlüsse auf den Menschen mit seinen z.T. stark abweichenden funktionell-anatomischen Gegebenheiten zulassen, ist offen. Wegen der vergleichsweise größeren Bedeutung der Mundatmung wäre beim Menschen eine relativ stärkere Formaldehyd-Exposition auch der tieferen Atemwege denkbar.

Zur Erfasssung der Resorption bei kutaner Exposition wurde Ratten eine 0,1 % Formaldehyd enthaltende Creme auf die rasierte Rückenhaut aufgetragen. Es wurde festgestellt, daß innerhalb von 48 Stunden 3 - 5 % des ^{14}C-markierten Formaldehyd resorbiert wurde (Bartnik u. Zimmermann, 1983).

6.2 Reaktionsweise und Biotransformationen von Formaldehyd im Organismus

Die geschilderten autoradiographischen Untersuchungen machen die überaus rasche Verteilung, Metabolisierung und Inkorporation der Metaboliten von inhaliertem Formaldehyd im ganzen Körper deutlich; sie sagen jedoch nichts darüber aus, ob und in welchem Umfang unveränderter Formaldehyd oder seine Metaboliten in Körperflüssigkeiten oder Geweben auftreten. Nach Heck und Casanova-Schmitz (1984) wurden beim Menschen 2,61 μg/g Formaldehyd im Blut bestimmt. Nach Inhalation von 1,9 ppm Formaldehyd-Gas über 40 Minuten wurde keine Erhöhung festgestellt ($n = 6$). Formaldehyd unterliegt unmittelbar nach der Resorption einer schnellen Biotransformation und ist daher im Gewebe in der Regel nicht mehr nachzuweisen (Simon, 1914; Malorny et al., 1965; Rietbrock, 1965; Einbrodt et al., 1976; Delbrück et al., 1982). Dabei stehen die Reaktion mit freien Aminogruppen und die Oxidation zu Ameisensäure im Vordergrund:

Für die Reaktion mit freien Aminogruppen von Proteinen, Nukleinsäuren etc. werden zwei Reaktionsschritte beschrieben:

Reaktion I:

Schnelle Reaktion mit einer freien Aminogruppe unter Bildung relativ unstabiler Methylol-Verbindungen

$$R\text{-}NH_2 + HCHO = R\text{-}NH\text{-}CH_2OH$$

Reaktion II:

Langsame Kondensation mit einer weiteren freien Aminogruppe unter Bildung stabiler Methylenbrücken

$$R\text{-}NH\text{-}CH_2OH + R'\text{-}NH_2 = R\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}R' + H_2O$$

Bei Proteinen führen die Reaktionen zu intra- und intermolekularen Vernetzungen und bilden damit die Basis für die bekannte Eiweißdenaturierung und Toxin-Inaktivierung durch Formaldehyd, aber auch für die erhebliche Zytotoxizität dieser Substanz.

Die durch Interaktion von Formaldehyd speziell mit den Aminogruppen von Hautproteinen entstehenden Konjugate spielen wahrscheinlich eine wesentliche Rolle bei den nach häufigem Hautkontakt mit Formaldehyd auftretenden Sensibilisierungen (De Bruin, 1976; Auerbach et al., 1977). Bei den Formaldehyd-Reaktionen mit Aminogruppen von Nukleinsäuren, die vermutlich für zytogenetische Effekte verantwortlich sind, werden nur RNA- und Einstrang-DNA-, dagegen keine Doppelstrang-DNA-Moleküle betroffen. Insbesondere reagieren die Aminogruppen von Purin-Nukleotiden, so z.B. die der C6 ständigen NH_2-Gruppe von Adenin, was eventuell in einem weiteren Reaktionsschritt unter Methylenbrücken-Vernetzung zu Adenin-Dimeren führen könnte; Pyrimidin-Basen sind dagegen weniger stark reaktionsfreudig (IARC, 1982; Auerbach et al., 1977; Ecetoc, 1981; Singer a. Kusmierek, 1982).

Oxidation zu Ameisensäure: Die oxidative Umwandlung von aufgenommenem Formaldehyd zu Ameisensäure erfolgt rasch, mit einer Halbwertzeit von ca. 1 min und weniger (Rietbrock, 1965), wobei vor allem Erythrozyten und Leber, aber auch andere Gewebe eine Rolle spielen. Als wichtigstes Enzym ist die NAD-abhängige Formaldehyd-Dehydrogenase anzusehen, die reduziertes Glutathion (GSH) als Kofaktor benötigt; aber auch andere Enzyme sind in der Lage, die Formaldehyd-Oxidation zu Formiat zu katalysieren (Delbrück et al., 1982; De Bruin, 1976).

Aufgrund dieser vollständigen und offenbar enzymatisch gut abgesicherten Biotransformation zu Ameisensäure wird exogener Formaldehyd beim Eintritt in den Organismus zur zusätzlichen Substratquelle für den sog. C1-Pool des intermediären Stoffwechsels. Entsprechende endogene Substratquellen für C1-Einheiten unterschiedlichen Oxidationsniveaus sind (neben den Hydroxymethyl-Gruppen, Methyl-, Formyl- und Carboxyl-Gruppen) vor allem der oxidative Abbau bestimmter Aminosäuren wie Serin, Glycin und Histidin. Hinzu kommt als exogene Substratquelle die oxidative N-Demethylierung von z.B. Arzneimitteln, wie Aminopyrin, sowie verschiedene Xenobiotika.

Exogener Formaldehyd geht über den C1-Pool als „aktive" Hydroxymethyl- resp. Formyl-Gruppe auch in biologische Synthesen ein; bei Expositionsversuchen mit ^{14}C-Formaldehyd ergaben sich beachtliche ^{14}C-Einbauraten (z.T. über 10 %) in verschiedene Aminosäuren, Nukleotide und andere Substanzgruppen (De Bruin, 1976).

Die Oxidation zu Ameisensäure bzw. Formiat läßt sich am Grad der metabolischen Azidose im Körper ablesen. Zusätzlich wurden andere chemische Reaktionsabläufe in Zusammenhang mit einer Formaldehyd-Aufnahme diskutiert, denen jedoch unter Normalbedingungen keine größere Bedeutung zukommt (Delbrück et al., 1982; De Bruin, 1976).

6.3 Elimination von Formaldehyd aus dem Organismus

Abgesehen vom Einbau in größere Moleküle spielen für die Elimination vor allem zwei Ausscheidungswege eine Rolle:

a) Die vollständige Oxidation zu CO_2 und H_2O:

Der weitaus größte Teil von aufgenommenem Formaldehyd wird im Warmblüterorganismus zu CO_2 und H_2O oxidiert und ausgeschieden. Bei der Ratte sind es mehr als 80 %; für den Menschen liegen

quantitative Angaben nicht vor (Neely, 1964; Delbrück et al., 1982; Report Fed. Panel Formaldehyde, 1982). Beim Primaten erfolgt dieser Abbau so gut wie ausschließlich über den tetrahydrofolsäureabhängigen C1-Stoffwechsel; bei der Ratte kommt der Formiat-Abbau über den Katalase/Peroxid-Komplex hinzu. Die Elimination von Formiat erfolgt langsamer als die Formiat-Bildung aus resorbiertem Formaldehyd. Beim Vergleich verschiedener Spezies zeigt sich eine enge Beziehung zwischen der Halbwertzeit der Ameisensäure und der Folataktivität im Plasma (Tab. 6-1; Stratemann et al., 1968). Danach beträgt die Halbwertzeit von Formiat beim Menschen 55 min, bei der Ratte 12 min (s.a. Delbrück et al., 1982). Bei Spezies mit hoher Folataktivität im Plasma zeigt sich eine niedrige Halbwertzeit der Ameisensäure.

Tabelle 6-1: Beziehung zwischen Folatspiegel und Halbwertzeit (t 1/2) der Ameisensäure im Plasma

Spezies	Folat (ng/ml)	t 1/2 Ameisensäure (min)
Mensch (n = 11)	6,6 ± 0,7	55
Hund (n = 37)	6,1 ± 0,9	77
Kaninchen (n = 17)	15,2 ± 1,4	32
Ratte (n = 21)	37,8 ± 8,9	12

(Stratemann et al., 1968)

b) Ausscheidung von Formiat über die Niere:

Die Ausscheidung von Formiat über die Niere ist bei Ratten und anderen Versuchstieren mit hoher oxidativer Abbaukapazität für Ameisensäure selbst unter hoher Formaldehyd-Belastung praktisch vernachlässigbar (Delbrück et al., 1982). Beim Menschen wird dieser Eliminationsweg erst nach Überschreiten einer gewissen Formaldehyd-Belastungsschwelle erkennbar und fällt selbst dann quantitativ kaum ins Gewicht. Trotzdem verdient dieser Eliminationsweg Interesse, da er Möglichkeiten zur Erkennung und halbquantitativen Abschätzung vermuteter Formaldehyd-Langzeitbelastungen aus der Umwelt mittels sogenanntem „Biological Monitoring" bei entsprechend exponierten Bevölkerungsgruppen eröffnet. In diesem Zusammenhang sind Beobachtungen von Einbrodt et al. (1976) bei chronisch Formaldehyd-exponierten Kindern und Erwachsenen bedeutsam, wonach Überschreitungen der Belastungsschwelle mit resultierender Formiat-Mehrausscheidung im Urin in der Regel erst bei Immissionswerten oberhalb 0,5 ppm Formaldehyd in der Atemluft zu erwarten sind. Die Forderung nach nicht meßbar erhöhter Formiatausscheidung war im übrigen 1977 ein mitentscheidendes Kriterium bei der Ausarbeitung eines lufthygienischen Bewertungsmaßstabs für gesundheitlich unbedenkliche Formaldehyd-Immissionswerte im Wohn- und Freizeitbereich des Menschen durch eine Ad-hoc-Sachverständigenkommission des Bundesgesundheitsamtes (Richtwert-Empfehlung: 0,1 ppm Formaldehyd in der Raumluft; BGA-Pressedienst 19, 1977, Petri et al., 1977).

7. Akute Toxizität bei Tier und Mensch

Die Prüfung der akuten Toxizität beim Tier dient der qualitativen und quantitativen Erfassung von toxischen Reaktionen nach einmaliger Anwendung der Testsubstanz. Beim Menschen werden die nach kurzdauernder Exposition akut auftretenden toxischen Wirkungen beschrieben. In jedem Fall sind für die Beurteilung die zu einem bestimmten Effekt führenden Dosen bzw. Konzentrationen der Testsubstanz zu erfassen und anzugeben.

Bei akuter Exposition führt Formaldehyd in niedriger Konzentration lokal zu reversibler Reizung der Schleimhäute sowie zu Befindlichkeitsstörungen und Kopfschmerzen; in höherer Konzentration zu länger anhaltenden, aber reversiblen und schließlich zu irreversiblen Schäden am exponierten Organ (siehe Tabelle 7-1).

7.1 Tier

Die akute Vergiftungssymptomatik durch Formaldehyd in der Atemluft zeigte sich im Tierversuch bei mehreren Spezies in Form einer Schleimhautreizung der Augen und Atemwege. Hohe Konzentrationen über 100 ppm verursachen Speichelfluß, Erbrechen, Dyspnoe, Krämpfe und können schließlich zum Tode führen (NIOSH, 1980).

7.2 Mensch

Inhalative Exposition

Beim Menschen verursacht Formaldehyd in der Luft die gleichen akuten Vergiftungssymptome wie beim Tier (NIOSH 1980). Beispiele für Wirkungen von Formaldehyd beim Menschen nach kurzfristiger Exposition sind in der Tabelle 7-2 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß gasförmiger Formaldehyd stark reizend auf die Schleimhäute wirkt.

Innerhalb kürzester Zeit führen auch niedrige Konzentrationen zur Reizung der Augen, Nase und Kehle und führen zunehmend zu Unbehagen sowie Tränenfluß. Die Symptome sind dann stark ausgeprägt, wenn der Konzentrationsanstieg nicht langsam, sondern schnell erfolgt. Des weiteren wurde beobachtet, daß eine erhebliche Gewöhnung eintritt, so daß der Geruch von Formaldehyd nicht mehr wahrgenommen wird. Gewöhnung und einschleichendes Ansteigen der Formaldehyd-Konzentration sind die Ursache dafür, daß die in Tabelle 7-2 angegebenen ppm-Werte für gleiche Symptome eine extreme Streubreite aufweisen.

Bei Untersuchungen an gesunden Testpersonen mit Formaldehyd-Konzentrationen zwischen 0,3 und 4 ppm konnte eine subjektive Reizschwelle zwischen 1 und 2 ppm festgestellt werden (Weber-Tschopp et al., 1977).

Bei ähnlichen Untersuchungen wurde im Bundesgesundheitsamt mit niedriger Exposition bis zur Höhe des z. Z. gültigen MAK-Wertes von 1 ppm über wenige Stunden eine ähnliche Reizschwelle anhand erster Reaktionen und psycho-physischer Untersuchungen beobachtet.

Bei Medizinstudenten, die im Präpariersaal für ca. 3 Stunden 0,3 - 0,6 ppm Formaldehyd ausgesetzt waren, konnte keine erhöhte Ameisensäureausscheidung im Urin festgestellt werden; 17 % der Studenten (n = 53) äußerten Beschwerden wie Kopfschmerzen, Au-

genbrennen, Kratzgefühle im Hals und Geruchsbelästigung (Triebig et al., 1980).

Orale Verabreichung

Nach oraler Aufnahme kommt es zu Schädigungen der Schleimhäute des Magen-Darmtraktes in Form von Entzündungen, Koagulationsnekrosen und Ulzerationen. Todesfälle sind bei Erwachsenen nach oraler Aufnahme von etwa 10 - 30 g einer 35 %igen Lösung bekannt geworden (Wirth et al., 1971).

Dermale Exposition

Formaldehyd in wäßriger Lösung besitzt eiweißdenaturierende und ätzende Wirkung. Bei entsprechender Konzentration führt der Kontakt mit wäßrigem Formaldehyd an der Hautoberfläche zu einer Koagulationsnekrose (Henschler, 1983).

Formaldehyd in Inkubatoren

Schleimhautreizungen an Augen und Atemwegen bei Früh- und Neugeborenen, die in älteren Inkubatoren auch höheren Formaldehydkonzentrationen (3 - 10 ppm) ausgesetzt waren, wurden bisher nicht beobachtet (Auskunft der in der BGA-ad-hoc-Kommission „Formaldehyd in Inkubatoren" mitwirkenden Pädiater). Dennoch ist das BGA mit Nachdruck bemüht, diese Exposition abzustellen (1. Empfehlung der genannten Kommission vom 2.2.83, BGesBl. 26, 54 - 55, 1983).

Tabelle 7-1: LD_{50}-Werte von Formaldehyd bei verschiedenen Tierarten

Tierart	Anwendungsart	LD_{50} (mg/kg)
Ratte	oral	800
	subkutan	420
	intravenös	87
Maus	subkutan	300
Kaninchen	dermal	270
Meerschweinchen	oral	260

(nach IARC, 1982)

Unter LD_{50} versteht man diejenige Dosis eines Stoffes, bei der 50 % der Versuchstiere sterben. Der Wert wird aus den Ergebnissen mit mehreren Tiergruppen, die mit verschiedenen Dosen behandelt wurden, berechnet. Die berechneten Werte sind Schätzungen und streuen in Abhängigkeit von den gewählten Versuchsbedingungen.

Tabelle 7-2: Wirkungen von Formaldehyd beim Menschen nach kurzfristiger Exposition

ppm	Erscheinungen	Literatur
0,05 - 1,0	Geruchsschwelle	1,2
0,01 - 1,6	Schwelle für Reizung der Augen	3,4
0,08 - 1,6	Augen und Nase gereizt	5
0,5	Schwelle für Reizung der Kehle	1
2 - 3	Stechen in Nase, Augen und hinterem Pharynx	6
4 - 5	für 30 Minuten erträglich, zunehmend Unbehagen und Tränenfluß	6
10 - 20	nach wenigen Minuten starker Tränenfluß, bis 1 Std. nach Exposition anhaltend, sofort Dyspnoe, Husten, Brennen in Nase, Kehle	6,7
30	Lebensgefahr, toxisches Lungenödem, Pneumonie	

(nach Henschler, 1983)

Literatur:
1. Stokinger, H.E. a. D.L. Coffin, 1968
2. Byrd, J.F. a. A.H. Phelps, 1968
3. Schuck, E.A. et al., 1966
4. Morrill, E.E., 1961
5. Melekhina, V.P., 1958
6. Fassett, D.W., 1962
7. Barnes, E.C. a. H.W. Speicher, 1942

8. Allergene Wirkung

Die allergene Wirkung von Formaldehyd zeigt sich in erster Linie nach direktem Kontakt mit der Haut. Allergische Reaktionen nach Inhalation von Formaldehyd sind äußerst selten, ein Zusammenhang ist kaum nachweisbar. Die North American Contact Dermatitis Group (Committee on Aldehydes, 1981; Baer et al. 1973; Heilman 1982) zählt Formaldehyd zu den 10 wichtigsten Substanzen, die als Ursachen für allergische Kontakt-Dermatitiden in Frage kommen.

Dort, wo die Haut häufig mit der Substanz in Berührung kommt, tritt bei bereits gegen Formaldehyd sensibilisierten Personen ein sogenanntes Kontaktekzem auf. Dies äußert sich in Rötung, Schwellung und Auftreten kleiner Bläschen, die nach und nach in Knötchen mit mäßiger Schuppung übergehen. Gleichzeitig besteht ein starker Juckreiz. Die anfangs nässende und entzündete Haut wird häufig aufgekratzt und kann dann zusätzlich durch bakterielle Keime infiziert werden, wodurch das Krankheitsbild deutlich verstärkt wird. Die Kontaktstellen sind Hände (Berufsstoffe), Körper, insbesondere Scheuerstellen im Hals- und Gürtelbereich (Textilappretur), Füße (Fußpuder), aber auch unbedeckte Körperstellen wie Gesicht und Halsbereich beim Kontakt mit gasförmigem Formaldehyd (Löten).

Nur aufgrund seiner sehr weiten Verbreitung ist Formaldehyd ein häufig anzutreffendes Kontaktallergen und gilt daher trotz seiner relativ hohen Erkrankungsrate als schwaches Allergen. Hautkrankheiten in Form von Kontaktekzemen, die durch Formaldehyd ausgelöst und aufrechterhalten werden, finden sich bevorzugt bei Beschäftigten der chemischen Industrie, der Gummiindustrie, der

Kunststoffindustrie und bei medizinischen Berufen. Bei medizinischen Berufen steht Formaldehyd mit an erster Stelle sämtlicher Substanzen, die eine allergische Hautkrankheit (Ekzem) als Berufskrankheit auslösen können. Der Anteil der durch Formaldehyd verursachten Kontaktekzeme bei sämtlichen allergischen Berufskrankheiten der Haut (Berufsdermatosen) wurde für Männer mit 2,9 % und für Frauen mit 7,8 % angegeben (Wagner u. Wezel, 1966). Neben den im Vordergrund stehenden berufsbedingten Formaldehyd-Allergien darf die Möglichkeit einer Sensibilisierung großer Teile der Bevölkerung gegen Formaldehyd nicht vernachlässigt werden. So ist beispielsweise eine nicht nur berufliche häufige Kontaktmöglichkeit mit „vergüteten Textilien" möglich. Vergütete Stoffe (Appretur, Regenimprägnierung u.a.) können beim Erwärmen, also auch beim Hautkontakt, Formaldehyd abgeben (Schorr, 1974; Schorr et al., 1974).

In der Veredelung von Textilien finden Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze Anwendung (Bille u. Petersen, 1976; Blohm, 1961; Flick, 1975; Schliefer u. Hebeisch, 1976; Stamm u. Ulmann, 1976; Zollinger, 1977). Phenol-Formaldehyd- und Acetalharze wurden als Textilausrüstungsmittel getestet, fanden jedoch industriell keine Anwendung.

Høvding (1961) berichtet Ergebnisse von 2110 Allergie-Tests, die in der Zeit von 1953 - 1958 in Norwegen durchgeführt wurden. Im Rahmen dieser Tests wurde auch die Reaktion auf Formaldehyd (Prüfkonzentration 4 %) untersucht. Von den 2110 Patienten zeigten 137 (6,5 %) eine allergische Reaktion, von diesen waren — bezogen auf die Gesamtzahl der getesteten Personen — 9 % Frauen und 4 % Männer; 69 der 137 Patienten mit allergischer Reaktion hatten ein Formaldehyd-Ekzem, bei 50 der 137 lag eine „Textildermatitis" vor.

Marcussen (1959) berichtet über 249 Formaldehyd-Dermatosen in den Jahren 1934 - 1958 in Kopenhagen. 26 (10 %) dieser 249 Dermatosen waren von Textilien hervorgerufen. Er verzeichnet einen Anstieg der Hauterkrankungen durch Formaldehyd seit 1951. Die meisten der 249 Patienten waren durch Formaldehyd-haltige, schweißhemmende Mittel sensibilisiert. Durch das Tragen Formaldehyd-abgebender Textilien entstand eine summierende Wirkung.

In einer späteren Arbeit (1962) führt derselbe Autor an, daß die Häufigkeit der Textildermatosen in Dänemark bis 1960 weiter zunahm, die Häufigkeit der Dermatosen, die auf Formaldehyd-haltige, schweißhemmende Mittel zurückzuführen waren, hingegen abgenommen hatte. 1960 sind in Dänemark etwa 50 % aller Formaldehyd-bedingten Dermatosen auf Textilien zurückgeführt worden.

In der Hautklinik des Rikshospitalet Oslo wurden in den Jahren 1953 - 1962 insgesamt 12 955 Patienten behandelt. 2253 davon litten unter einer allergischen Kontaktdermatitis; 218 (10 %) der 2253 Fälle wurden auf freiwerdenden Formaldehyd in der Kleidung zurückgeführt. Ähnlich wie in Dänemark wurde auch hier im Beobachtungszeitraum ein Anstieg der Erkrankungshäufigkeit festgestellt.

Cronin (1963) berichtet über Dermatitis-Fälle in London. In den Jahren 1953 - 1961 waren 30 Textildermatosen zu verzeichnen. Von den 30 Patienten reagierten 29 im Test auf Formaldehyd und 19 von 26 auf eines der beiden getesteten Formaldehyd-haltigen Harze positiv. Bei all diesen Untersuchungen waren die Dermatosen an Körperpartien mit vermehrter Schweißbildung anzutreffen (Ellenbeuge, Achselbereich, Nacken, Gesäß, Schritt und Kniebeuge).

Fischer et al. (1962) testeten in den USA 20 Probanden mit Formaldehyd-Allergie auf Textilproben. Es zeigten sich keine allergischen Hautreaktionen. Die Textilien wurden in der Regel nach der Ausrü-

stung betrieblich nachgewaschen, wobei der freie Formaldehyd entfernt wurde.

Hinsichtlich der beschriebenen Allergien aufgrund von freiem Formaldehyd in Textilien fällt auf, daß eine Häufung in Skandinavien und Großbritannien, aber nicht in der Bundesrepublik Deutschland und in den romanischen Ländern beobachtet wurde. Möglicherweise wurden die Harze in Skandinavien und Großbritannien schlechter verarbeitet oder enthielten mehr freien Formaldehyd. Die Verarbeitung der Ausrüstungsmittel in der Textilindustrie ist in den letzten 10 Jahren so verbessert worden, daß Textilien, die nach dem modernen Stand der Technik mit Formaldehyd-haltigen Ausrüstungsmitteln behandelt werden, nur so wenig Formaldehyd in freier Form enthalten, daß damit keine Formaldehyd-Allergie erzeugt werden bzw. eine auf andere Ursachen zurückzuführende Allergie hierdurch nicht zum Ausbruch kommen kann (Bille, 1981).

Die durch Formaldehyd entstandenen Kontaktekzeme können — wenn die Ursache erkannt wurde und der Kontakt strikt vermieden wird — in 1 - 3 Wochen auch ohne Therapie wieder abheilen. Allerdings ist die Kontaktvermeidung schwierig, da Formaldehyd in vielen Erzeugnissen des täglichen Lebens vorhanden ist. Üblicherweise ist jedoch eine intensive symptomatische Lokalbehandlung beim Facharzt erforderlich. Da bis zum Erkennen der Ursache die Erkrankung in der Regel mehrmals auftritt, verschlechtert sich die Situation, so daß häufig Arbeitsunfähigkeit eintritt. Weiterhin neigen solche Ekzemerkrankungen, wenn sie mehrmals aufgetreten sind, zu einer gewissen Verselbständigung, d.h. sie können auch ohne das auslösende Kontaktallergen bestehen bleiben.

Allergische Reaktionen durch mit Formaldehyd konservierte Kosmetika, insbesondere Haarwaschmittel (Echardt, 1966), sind selten und treten meist bei bereits beruflich sensibilisierten Personen auf. Konzentrationen unter 0,05 % lösen selbst bei bereits auf Formaldehyd allergisch reagierende Personen kein Kontaktekzem mehr aus (Schulz, 1980).

In Gebäuden und Möbeln verwendete Spanplatten, Schaumstoffe, Teppiche, Farben und Lacke können Formaldehyd emittieren. Dies kann u.a. zu Schleimhautreizungen (Atemwege, Augen) führen. Solche am Atemtrakt durch Formaldehyd ausgelöste Reaktionen sind meist irritativer Ursache (Reizgas) und nur selten allergisch bedingt (Wallenstein u. Rebohle, 1976).

9. Reproduktions-(Fortpflanzungs-)toxizität

Reproduktionstoxikologische Untersuchungen werden durchgeführt, um substanzbedingte Einflüsse auf die Verpaarung und die Nachkommenschaft zu erfassen. Im Tierexperiment werden typischerweise getrennte Untersuchungen zur Fruchtbarkeit (Fertilität), zur Auslösung von Anomalien (Teratogenität, inklusive Erfassung der Sterblichkeit von Embryonen oder Feten, allgemein fetotoxische Effekte wie Unterentwicklung) und zu postnatalen Entwicklungs- und Verhaltensstörungen durchgeführt. Die Dosierungen sollten dabei nur bis zu maternal toxischen Dosen reichen, da sonst der Einfluß gesetzter Schäden bei der Mutter eine Bewertung von Schäden bei der Nachkommenschaft erschwert.

Nach Fallberichten über das Auftreten z.B. von Mißbildungen bei Neugeborenen oder die Exposition schwangerer Frauen werden sowohl Tierversuche als auch gezielte Untersuchungen bei Schwangeren durchgeführt. Studien zum Schädigungspotential von Chemikalien beim Menschen gibt es bisher kaum. Deshalb muß sich die Risikoabschätzung für den Menschen fast ausschließlich an tierexperimentell gewonnenen Daten orientieren. Nach extremer Exposition im Tier aufgezeigte Schädigungspotentiale bestehen teilweise auch beim Menschen. Die in Tierversuchen gewonnenen Ergebnisse sind, auch in bezug auf eine zu erwartende Häufigkeit von Schäden, nur dann erfolgversprechend verwertbar, wenn sie durch weitere Daten, z.B. zur Pharmakokinetik, ergänzt werden.

Gesicherte Hinweise auf reproduktionsschädigende Einflüsse von Formaldehyd liegen nicht vor. Im folgenden werden die vorhandenen Daten für Tier und Mensch beschrieben und interpretiert.

9.1 Tierexperimente

Tierversuche zur Embryotoxizität von Formaldehyd wurden an Ratten, Hunden und Mäusen durchgeführt. In Inhalationskammern wurden je 12 Rattenweibchen pro Dosis mindestens 10 Tage vor der Verpaarung bis zum Tag 22 der Trächtigkeit mit 0,01 ppm oder 0,82 ppm Formaldehyd kontinuierlich exponiert. Als Kontrolle dienten 12 unbehandelte Weibchen. Toxische Effekte bei den Muttertieren wurden nicht beschrieben. In den Behandlungsgruppen wurde eine nicht dosisabhängige Verlängerung der Tragzeit um etwa 15 % festgestellt. Die Fetengewichte lagen um etwa 12 % höher als bei den Kontrolltieren, möglicherweise eine Folge der längeren Tragzeit. Mißbildungen der Jungtiere wurden nicht beobachtet; da die Jungen jedoch auf natürliche Art zur Welt kamen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß mißgebildete Jungtiere kannibalisiert wurden. Die Muttertiere wurden nicht auf etwaige Resorptionen untersucht (Gofmekler, 1968).

Weitere Veröffentlichungen des Autors befassen sich mit biochemischen und pathologischen Untersuchungen an Formaldehyd-exponierten Rattenfeten oder -neugeborenen (Gofmekler et al., 1968; Gofmekler a. Bonashevskaya, 1969). In maternaler und fetaler Leber, Plazenta und ganzen Embryonen (keine Altersangabe) wurde der Ascorbinsäuregehalt gemessen. Die Werte waren gegenüber der Kontrollgruppe erniedrigt. Der DNA-Gehalt war bei den behandelten Gruppen in maternaler und fetaler Leber erniedrigt, der Nukleinsäure-Gehalt in fetalem Gehirn, fetaler und maternaler Leber erhöht. Histologische Untersuchungen ergaben Veränderungen bei den Nachkommen aus der hohen Dosisgruppe (0,82 ppm) : Epithelproliferation in den Gallengängen der Leber und in einigen Fällen Vermehrung und Vergrößerung extramedullärer hämatopoetischer Zentren. Tiermaterial und Methodik der genannten Arbeiten sind nur unzureichend dokumentiert. Die Tierzahlen sind gering.

Conner et al. (1976) injizierten bei trächtigen Ratten Formaldehyd in ein Uterus-Horn. In das andere Uterus-Horn wurde die gleiche Menge 0,9 %ige NaCl-Lösung injiziert. Die Tiere erhielten 0,05 ml Formaldehyd-Lösung (Konzentrationen 0,005 % - 40 %) entweder am Tag 3 oder am Tag 7 der Trächtigkeit. Während der Präimplantationsphase (Tag 3) hatte nur die niedrige Dosis (0,005 %) keinen Einfluß auf die Überlebensrate der Embryonen. Nach Injektion von 0,5 %igem Formaldehyd fand keine Implantation mehr statt. Wurde Formaldehyd am Tag 7 nach erfolgter Implantation gegeben, konnte auch mit einer 40 %igen Lösung keine signifikante Verminderung

der Überlebensrate festgestellt werden. Die in der Studie verwendete Formaldehyd-Lösung enthielt 12 - 13 % Methanol als Konservierungsmittel. Methanol könnte daher zu dem beobachteten Effekt zumindest beigetragen haben.

Hunden (Beagle) wurde mit dem Futter 175 ppm bzw. 375 ppm (3,1 bzw. 9,4 mg/kg) Formaldehyd vom 4. bis 56. Trächtigkeitstag verabreicht. Die Tierzahlen betrugen 9 in der Kontrollgruppe, 10 bei der niedrigen Dosis und 9 bei der hohen Dosis. Es fand keine Schnittentbindung statt, so daß mißgebildete oder totgeborene Junge möglicherweise nicht erfaßt werden konnten. Das Geburtsgewicht der Jungtiere in den Behandlungsgruppen lag 4 - 9 % niedriger als in der Kontrolle. Nach acht Wochen bestand ein Gewichtsunterschied von 10 - 15 %. Entwicklung und Verhalten der Tiere waren ansonsten unauffällig (Hurni a. Ohder, 1973). Ob diese Befunde einen relevanten Unterschied darstellen, kann nicht beurteilt werden.

Mäuse erhielten 74, 148 und 185 mg/kg Formaldehyd vom Tag 6 - 15 der Trächtigkeit. Die Substanz wurde oral mittels Sonde verabreicht. Die hohe Dosis erwies sich als maternal stark toxisch, so daß in dieser Gruppe nur acht trächtige Tiere (Ausgangszahl 34 Tiere) ausgewertet werden konnten. Die Tierzahlen in der Kontrollgruppe, in niedriger und mittlerer Dosisgruppe betrugen 69, 26 und 28. Es wurden keine teratogenen Effekte beobachtet. Eine Verminderung der Wurfgröße bei gleichzeitig erhöhter Resorptionsrate wurde bei der höchsten Dosis, also im bereits maternal toxischen Bereich, festgestellt. Die verwendete Formaldehyd-Lösung enthielt 12 - 15 % Methanol zum Stabilisieren, daher ist unklar, ob die beobachteten Effekte durch Formaldehyd verursacht wurden. Der Methanolanteil in der höchsten Dosis betrug 60 - 75 mg/kg/Tag (Marks et al., 1980).

9.2 Interpretation der Tierexperimente

Die vorliegenden Inhalationsstudien enthalten keine positiven Hinweise auf eine teratogene, embryo- oder fetotoxische Wirkung von Formaldehyd. Bei lokaler Applikation im Uterus wurden toxische Effekte an Präimplantationsembryonen festgestellt, die wahrscheinlich auf der proteindenaturierenden Wirkung von Formaldehyd beruhen. Bei einer lege artis durchgeführten Studie mit oraler Gabe wurde kein entsprechendes Potential festgestellt.

9.3 Studien am Menschen

Es liegt nur eine publizierte Studie vor. Shumilina (1975) untersuchte Menstruationsbeschwerden und Schwangerschaftsausgang bei beruflich Formaldehyd-exponierten Textilarbeiterinnen. Die Studie wurde an 446 exponierten Frauen durchgeführt. 130 Frauen waren Arbeitsplatzkonzentrationen von 1,2 - 3,6 ppm ausgesetzt. 316 arbeiteten bei Konzentrationen zwischen 0,04 - 0,56 ppm. Als Kontrollgruppe dienten 200 Verkäuferinnen, für die jedoch Arbeitsplatzkonzentrationen oder Expositionsmöglichkeiten nicht angegeben sind. Bei exponierten Frauen wurden vermehrt Menstruationsbeschwerden festgestellt (47,5 % gegenüber 18,6 % bei Kontrollen). Entzündungen der Geschlechtsorgane traten in der Gruppe mit hoher Arbeitsplatzkonzentration häufiger auf als in der Gruppe mit niedriger Arbeitsplatzkonzentration (38,2 % und 25,1 %; Werte für die Kontrollgruppe sind nicht angegeben.). Es wurden Funktionstests durchgeführt, die nicht näher erläutert werden. Die Anzahl der Frauen, mit denen solche Tests vorgenommen wurden, ist unbekannt. Störungen im Schwangerschaftsverlauf (Anämie, Hypertonie, drohender Abort, Spätgestosen, intrauterine Asphyxie) wurden öfter bei exponierten Frauen angegeben.

Mißbildungen bei den Neugeborenen wurden nicht gefunden; die Kinder exponierter Frauen wiesen in 29 % der Fälle ein Geburtsgewicht unter 2990 g auf (Kontrolle 15 %). Die Anzahl der Schwangerschaften in den einzelnen Gruppen wird nicht genannt; ausgewertet wurden 81 Geburten in der exponierten und 55 in der Kontrollgruppe.

Es wird nicht berichtet, ob eine zusätzliche Belastung der untersuchten Frauen durch andere Chemikalien oder weitere „confounding factors" gegeben war. Daher ist die Aussagekraft dieser Studie stark eingeschränkt.

10. Mutagenität und Zelltransformation

Bei der Testung auf potentielle mutagene Eigenschaften von Stoffen werden Aussagen zu verschiedenen Mutationstypen (Genmutationen, Chromosomenmutationen) angestrebt. Die verfügbaren Testsysteme reichen von einfachen, an Mikroorganismen (z.B. Bakterien) durchgeführten Tests über Systeme mit Zellkulturen von Säugern bis hin zu komplexen In-vivo-Systemen, bei denen die Prüfsubstanz den Tieren verabreicht wird. Die Ergebnisse aus einer Kombination mehrerer Testsysteme dienen der Beurteilung einer genetischen Gefährdung sowohl von Keimzellen (Schäden an den Folgegenerationen) als auch von somatischen Zellen (Schäden an Körperzellen, in denen Mutationen zu Krebs führen können). Zur besseren Beurteilung eines Krebsrisikos wurden zusätzlich zu den typischen Mutagenitätstests andere „Kurzzeittests" entwickelt. Es ist akzeptiert, daß die meisten Substanzen, die eine Wechselwirkung mit der DNA zeigen, unter spezifischen Bedingungen sowohl zu Mutationen führen können als auch maligne Transformationen von Zellen auslösen können. Letzteres ist in vitro in Transformationstests prüfbar. Größere Aussagekraft über die maligne Potenz der transformierten Zellen ist erst dann gegeben, wenn nach Transplantation in Versuchtstiere das Wachstum von Tumoren erfolgt. Eine angemessene Risikoabschätzung für den Menschen erfordert zusätzliche Informationen, z.B. zum Stoffwechsel und zur Pharmakokinetik der Substanz sowie zur möglichen Exposition der in Frage stehenden Zellen bzw. Organe (Baß et al., 1984).

Formaldehyd ist in einer Vielzahl sehr unterschiedlicher Testsysteme in vitro und in vivo auf mutagene Eigenschaften untersucht worden. Die Testsysteme reichen von Einzellern bis zu Säugern. Mutagene Effekte traten in der Mehrzahl der Versuche auf, bei denen Formaldehyd in hohen Konzentrationen direkt mit den Testzellen in Kontakt treten konnte. Die Befunde werden im folgenden nach Testsystemen geordnet dargestellt.

10.1 Prokaryote Testsysteme

Formaldehyd ist mutagen in einem RNA-Virus (Zasukhina a. Marinina, 1967), in E. coli (Nishioka, 1973; Poverenny et al., 1975; Voronina, 1971), Pseudomonas fluorescenz (Engelsberg, 1952) und Staphylococcus aureus (Clark, 1954). Für Salmonella typhimurium wurden in Vorwärtsmutations-Testsystemen (Punktmutationen) positive Befunde publiziert (Boreiko et al., 1982; Temcharoen a. Tilly, 1983). Im standardisierten Ames-Test, einem Rückmutations-Testsystem mit

Salmonella typhimurium, induzierten Formaldehyd (Gocke et al., 1981) und Paraformaldehyd (Brusick et al., 1980) keine Punktmutationen.

10.2 Niedere eukaryote Testsysteme

Pilze

Formaldehyd induzierte Mutationen in Saccharomyces cerevisiae (Chanet a. von Borstel, 1979; Chanet et al., 1976; Chanet et al., 1980) und in Neurospora crassa (Brockmann et al., 1981). In Saccharomyces cerevisiae werden durch Formaldehyd-Behandlung mitotische Rekombinationen induziert (Chanet et al., 1975). Die genetischen Effekte hängen möglicherweise mit der Bildung von DNA-Protein cross-links zusammen, die durch DNA-repair-Enzyme repariert werden können (Magana-Schwencke a. Ekert, 1978; Magana-Schwenkke a. Moustacchi, 1980; Magana-Schwencke et al., 1978).

Pflanzen

Formaldehyd induziert keine Chromosomenmutationen in Vicia faba (Rieger a. Michaelis, 1958).

Niedere Wirbellose

In einer Nematodenart (Caenorhapditis elegans) induziert Formaldehyd Punktmutationen (Moerman a. Baillie, 1981).

Insekten

Formaldehyd hat in Drosophila-Testsystemen teilweise positive Ergebnisse erbracht. Die mutagenen Effekte waren dabei stark abhängig vom Applikationsweg, vom Entwicklungsstadium und teilweise vom Geschlecht (Übersicht bei Auerbach et al., 1977).

Formaldehyd induziert in einer von fünf getesteten Heuschreckenarten Keimzellmutationen (Manna a. Parida, 1967); bei Seidenraupen wurden keine Keimzellmutationen gefunden (Tazima, 1980).

10.3 Säugerzelltestsysteme in vitro

Formaldehyd induziert in HeLa-Zellen 'unplanmäßige DNA-Synthese' (unscheduled DNA synthesis: UDS) (Martin et al., 1978) und in L 1210-Mäusezellen DNA-Protein cross-links (Ross et al., 1981).

In kultivierten Zellen, die aus dem menschlichen Bronchialepithel stammen, werden durch Formaldehyd DNA-Protein cross-links und Einzelstrangbrüche sowie eine Hemmung der DNA-Reparatur induziert (Grafstrom et al., 1983).

In primären Zellkulturen von epithelialen Tracheazellen der Ratte wurde nach In-vitro-Behandlung mit Formaldehyd kein UDS nachgewiesen (Doolittle a. Butterworth, 1984).

In Chinese Hamster Ovary (CHO)-Zellen werden durch Formaldehyd Schwesterchromatidenaustausche (SCE) induziert (Obe a. Beek,

1979). Auch in menschlichen Lymphozyten in vitro wurden nach Formaldehyd-Behandlung vermehrt SCE nachgewiesen (Obe a. Beek, 1979; Garry et al., 1981; Kreiger a. Garry, 1983).

In menschlichen Fibroblastenkulturen (Levy et al., 1983) und in CHO-Zellen (Natarajan et al., 1983) induziert Formaldehyd Chromosomenmutationen.

In CHO-Zellen induziert Formaldehyd keine Genmutationen am Genort für die Hypoxanthin-Guanin-Phosphoribosyl-Transferase (HGPRT) (Hsie et al., 1978). In menschlichen diploiden Zellen führte die Formaldehydexposition zur Induktion von Mutationen am Genort für die Thymidinkinase (TK) (Goldmacher a. Thilly, 1983).

Für Paraformaldeyd werden positive Ergebnisse in einem Genmutations-Test an Mäusezellen (Mouse Lymphoma Assay) berichtet (Brusick et al., 1980).

In der Mehrzahl der erwähnten Testsysteme traten die genetischen Effekte dosisabhängig auf.

10.4 Säugetiertestsysteme an Körper- und Keimzellen in vivo

In Lymphozytenkulturen von Ratten, die 5 Tage lang 6 Stunden täglich 0,5, 6 und 15 ppm Formaldehyd inhalierten, wurde keine Erhöhung der Rate an Schwesterchromatidenaustauschen (SCE) gefunden. Die höchste Konzentration von 15 ppm induzierte darüber hinaus auch keine Chromosomenaberrationen (Kligermann et al., 1984). Im Knochenmark von Mäusen wurde nach intraperitonealer (i.p.) Applikation von 6,25 bis 30 mg/kg Formaldehyd keine Erhöhung der Mikrokernrate festgestellt (Gocke et al., 1981; Natarajan et al., 1983).

Durch orale Gabe von 100 mg/kg eines Gemisches von Formaldehyd mit 10 - 15 % Methanol wurde im Knochenmark von Mäusen eine starke Erhöhung der Rate an Chromosomenmutationen induziert (43 % chromosomal geschädigte Zellen gegenüber 1,7 % in der Kontrolle). Methanol allein induzierte in der Dosierung von 1 g/kg ebenfalls Chromosomenmutationen (27 % chromosomal geschädigter Zellen). Niedrigere Dosierungen wurden in dieser Untersuchung weder für das Formaldehyd-Methanol-Gemisch noch für Methanol allein geprüft. Auch reiner Formaldehyd wurde nicht eingesetzt (Ward et al., 1983). Nach i.p.-Applikation von 6,25 bis 25,0 mg/kg reinem Formaldehyd wurden weder im Knochenmark noch in der Milz von Mäusen vermehrt Chromosomenmutationen festgestellt (Natarajan et al., 1983).

Für den Nachweis von Dominant-Letal-Mutationen in Mäusen liegen für Formaldehyd sowohl positive als auch negative Ergebnisse vor. In Q-Mäusen wurden durch i.p.-Applikation von 50 mg/kg Formaldehyd Dominant-Letal-Mutationen induziert (Fontignie-Houbrechts, 1981). Die Kombination von Formaldehyd (30 mg/kg) mit H_2O_2 (90 mg/kg) induzierte Dominant-Letal-Mutationen in Q-Mäusen (Fontignie-Houbrechts et al., 1982). Die in diesen beiden Dominant-Letal-Tests gefundenen Effekte waren schwach ausgeprägt. Außerdem wurden in ICR/Ha Swiss-Mäusen nach i.p.-Applikation von bis zu 20 mg/kg Formaldehyd keine Dominant-Letal-Mutationen gefunden (Epstein et al., 1972).

Auch zytogenetische Keimzelluntersuchungen erbrachten keine Erhöhung der Chromosomenanomalie-Rate in Spermatozyten von Q-Mäusen nach i.p.-Applikation von 50 mg/kg Formaldehyd (Fontignie-Houbrechts, 1981). Ebenso induzierte die kombinierte i.p.-Applikation von 30 mg/kg Formaldehyd und 90 mg/kg H_2O_2 in den

Spermatogonien von Q-Mäusen keine Chromosomenanomalien (Fontignie-Houbrechts et al., 1982). Intraperitoneale, orale und intravenöse Applikationen von ^{14}C-markiertem Formaldehyd führen bei Mäusen in Dosierungen von 1 bis 150 mg/kg dosisabhängig zum Einbau von Radioaktivität in die Spermienköpfe (Stott a. Watanabe, 1980). Aus diesem Befund darf nicht auf eine Methylierung der Spermien-DNA geschlossen werden, denn die Radioaktivität kann sowohl im Protein-Anteil der Spermienköpfe enthalten sein als auch über den C1-Pool in die DNA der Spermatogonien eingebaut werden. Ergebnisse von Inhalationsstudien (Heck, 1982; Casanova-Schmitz a. Heck, 1983; Heck a. Casanova-Schmitz, 1984; Casanova-Schmitz et al., 1984) zeigen, daß in der Nasenschleimhaut von Ratten Formaldehyd verstoffwechselt wird und DNA-Veränderungen hervorruft, die von den Autoren als Protein-DNA- cross-links interpretiert werden. Ab 2 ppm Formaldehyd in der Atemluft weisen Zellen der Nasenschleimhaut von Ratten deutlich erhöhte Bindungsraten auf. Dieser Wert steigt bis 6 ppm steil an und flacht bei höheren Konzentrationen ab.

In epithelialen Tracheazellen von Ratten, die bis zu 15 ppm Formaldehyd über eine Zeitspanne von 1, 3 und 5 Tagen inhalierten, wurde kein UDS nachgewiesen (Doolittle a. Butterworth, 1984).

10.5 Zelltransformationstestsysteme

In einem Zelltransformationstest mit C3H/10T1/2-Zellen fanden Ragan und Boreiko (1981) nach einmaliger Formaldehyd-Behandlung mit Konzentrationen von 0,1 bis 2,5 µg/ml keine Erhöhung der Transformationsrate. Eine der einmaligen Formaldehyd-Behandlung nachfolgende kontinuierliche Behandlung mit dem Tumorpromotor TPA (12-0-Tetradecanoylphorbol 13-Acetat) erhöhte jedoch die Anzahl transformierter Zellen deutlich; der gefundene Effekt trat in Abhängigkeit von der Formaldehyd-Konzentration auf.

Diese Befunde weisen darauf hin, daß Formaldehyd als initiierendes Agens für die Transformation von C3H/10T1/2-Zellen wirkt, da eine signifikante Erhöhung der Transformationsrate erst dann gefunden wurde, wenn der Formaldehyd-Behandlung eine Behandlung mit einem Tumorpromotor folgte. Die Autoren untersuchten mit gleichem Versuchsansatz auch Methanol und Ameisensäure und fanden keine Erhöhung der Transformationsrate, weder nach alleiniger Behandlung noch nach zusätzlicher Behandlung mit TPA. Diese Befunde weisen darauf hin, daß die Initiationswirkung des Formaldehyd weder auf sein in vivo überwiegend vorkommendes Oxidationsprodukt zurückzuführen ist, noch daß Methanol für die mit methanolhaltigen Formaldehyd-Lösungen gefundenen Effekte verantwortlich zu machen ist. In der beschriebenen Arbeit werden die Ergebnisse von fünf einzelnen Experimenten in nur einer zusammenfassenden Tabelle dargestellt; über eine etwaige Streuung der Ergebnisse wird keine Aussage gemacht. Die transformierten Zellen wurden nicht durch Transplantation in Versuchstiere im Hinblick auf ihre Fähigkeit, Tumoren zu entwickeln, untersucht. In einer publizierten Diskussion der gefundenen Ergebnisse von Ragan und Boreiko berichtet Sivak von eigenen Untersuchungen, in denen Formaldehyd allein dosisabhängig in einem Konzentrationsbereich von 2 bis 20 µg/ml Transformationen von Balb/c 3T3-Zellen induzierte (IARC, 1982). Squire und Cameron (1984) zitieren Ergebnisse von Brusick (1983), der ebenfalls in einem Zelltransformationstest mit Balb/c 3T3-Zellen in einem Konzentrationsbereich von 0,5 bis 2,5 µg/ml positive Ergebnisse fand.

10.6 Retrospektive Untersuchungen am Menschen

In Blutzellkulturen von Arbeitern, die über eine Zeitspanne von 4 Monaten bis zu 30 Jahren an ihrem Arbeitsplatz Phenol- und Formaldehyd-Gasen ausgesetzt waren, wurden erhöhte Raten von Chromosomenmutationen gefunden (Suskov a. Sazonova, 1982). Die durchschnittlichen Arbeitsplatzkonzentrationen betrugen 0,3 mg/m³ Phenol und 0,5 mg/m³ Formaldehyd (0,4 ppm). Nach Exposition von Arbeitern gegenüber Formaldehyd allein wurden dagegen in Lymphozytenkulturen keine vermehrten Chromosomenveränderungen gefunden (Fleig et al., 1982).

Im Knochenmark von Dialysepatienten, die durch unzureichend gespülte Dialysegeräte während der Dialysen mit bis zu 126 mg Formaldehyd pro Patient und Dialyse exponiert wurden, fanden Goh und Cestero (1979; s.a. Goh a. Cestero, 1982) chromosomal veränderte Zellen, deren Auftreten von den Autoren als erhöht angesehen wird. Das Ergebnis dieser Studie ist aber nicht interpretierbar, da keine Kontrolldaten erhoben wurden, obwohl die Patienten auch weiteren Risikofaktoren ausgesetzt waren.

Bei einem von 10 Männern, die beruflich Formaldehyd-exponiert waren, wurde eine stark erhöhte Rate morphologisch abnormer Spermien gefunden (Zwischenbericht einer noch laufenden Studie; Ward et al., 1983). Dieses vorläufige Ergebnis wird von den Autoren als negativ bewertet.

10.7 Interpretation der Befunde

Formaldehyd reagiert mit unterschiedlichen Makromolekülen, z.B. Proteinen, RNA und DNA. Die überwiegend positiven Ergebnisse der In-vitro-Mutagenitätstests belegen die genotoxische Wirkung des Formaldehyd. Auch in vivo werden nach Inhalation von Formaldehyd bei der Ratte direkt am Expositionsort Protein-DNA-crosslinks induziert. Die Bedeutung der positiven Befunde aus den vorliegenden Mutagenitätstests ist im Hinblick auf Keimzellmutationen eingeschränkt:

- die Ergebnisse aus den vorliegenden In-vivo-Untersuchungen, bei denen Expositionsort und Testzellen weit voneinander entfernt liegen, sind anzuzweifeln. Es ist nicht anzunehmen, daß Formaldehyd wegen seiner Kurzlebigkeit und schnellen Verstoffwechselung an anderen Stellen als dem Expositionsort zur Wirkung kommt;
- im positiven Knochenmarktest wurde Formaldehyd nur in Gegenwart von Methanol getestet. Deshalb bleibt offen, worauf der positive Effekt zurückzuführen ist. Niedrigere Dosen von Formaldehyd ohne Zusatz von Methanol führten zu negativen Ergebnissen;
- der beschriebene mutagene Effekt von Formaldehyd auf männliche Keimzellen der Maus war nur schwach ausgeprägt, ihm stehen negative Ergebnisse aus anderen Keimzelltests mit gleichen und niedrigeren Dosen entgegen. Der Nachweis von Radioaktivität in Mäusespermien nach Gabe von radioaktiv markiertem Formaldehyd ist nicht als genetischer Effekt zu werten;
- die Ergebnisse der bisher vorliegenden retrospektiven Untersuchungen an Somazellen Formaldehyd-exponierter Personen weisen nicht auf eine mutagene Wirkung von Formaldehyd beim Menschen hin.

Somit ist beim Säugetierorganismus wegen der schnellen Metabolisierung kaum mit einer mutagenen Wirkung in Keimzellen zu rech-

nen. Dies wird durch die überwiegend negativ ausgefallenen In-vivo-Untersuchungen an Säugetiersystemen unterstützt. Für eine genetische Gefährdung menschlicher Keimzellen durch Formaldehyd gibt es bisher keinen hinreichenden Anhalt.

Zu einer z.Z. in den USA laufenden Studie zur potentiellen mutagenen Wirkung von Formaldehyd beim Menschen (Legator, 1980) liegt erst ein Zwischenbericht vor (Ward et al., 1983). Es ist zu hoffen, daß das Ergebnis dieser Studie zur Präzisierung der Antwort beiträgt, ob Formaldehyd beim Menschen unter realen Expositionsbedingungen genotoxische Effekte hervorrufen kann.

Die Frage einer lokalen genotoxischen Wirkung und ihrer Bedeutung für die Kanzerogenität bedarf einer weiteren Abklärung; die Befunde zur DNA-Bindung nach Inhalation von Formaldehyd bei Ratten und die Befunde im UDS-Test legen weitere Untersuchungen nahe.

In In-vitro-Zelltransformationstestsystemen werden mit Formaldehyd positive Ergebnisse gefunden. Dies steht im Einklang mit anderen In-vitro-Befunden, die die Fähigkeit des Formaldehyd beschreiben, mit Aminogruppen von Proteinen und/oder Nukleinsäuren zu reagieren; derartige Reaktionen könnten auch als molekularer Mechanismus für eine zelltransformierende Wirkung des Formaldehyd angenommen werden.

11. Subchronische und chronische Toxizität

Zweck derartiger Studien am Tier ist es, das gesamte mögliche Spektrum toxischer Wirkungen auf Organe und Organsysteme darzustellen. Wegen der kleinen Zahl von Versuchstieren werden extreme Versuchsbedingungen gewählt. Die Wahl der Versuchsbedingungen soll darüber hinaus sicherstellen, daß auch relativ selten auftretende Effekte aufgezeigt werden können. Dies gilt sowohl für die Auswahl sehr hoher applizierter Dosen als auch für die in bezug auf die Lebenserwartung der Versuchstiere (2 - 3 Jahre bei kleinen Nagetieren) lange Versuchsdauer. Um die Interpretationsmöglichkeit derartiger Versuche in Hinsicht auf den Menschen zu verbessern, ist es erforderlich, möglichst viel über das Verhalten der Testsubstanz beim Tier und auch beim Menschen zu wissen (Exposition, Metabolismus, Pharmakokinetik, Wirkungsmechanismus, chemische Stoffeigenschaften). Diese Informationen sind für die Überprüfung relevant, ob und unter welchen Bedingungen die im chronischen Versuch gefundenen toxischen Wirkungen auf den Menschen zu übertragen sind.

Für Formaldehyd liegen Ergebnisse aus Tierstudien mit bis zu 9 Monaten Dauer vor. Sie ermöglichen Aussagen zur subchronischen und chronischen Toxizität, jedoch nicht zur Kanzerogenität, da die Versuchsdauer im Verhältnis zur Lebenserwartung zu kurz war.

Beim Menschen erfaßte chronische Wirkungen beziehen sich auf längerfristige Exposition, auch mit niedrigen Dosen. Auffällig wurden Allergien und Atemfunktionsstörungen.

11.1 Versuche am Tier

Um morphologische Veränderungen der Atemwege und eine eventuelle Kanzerogenität sehr hoher, jedoch jeweils nur kurzfristig ein-

wirkender Dosen zu ermitteln, wurde von Horton et al. (1963) folgender Versuch durchgeführt: Mäuse des Stammes C3H wurden über 9 Monate (1 Stunde/Tag an 3 Tagen in der Woche) 40, 80 und 160 ppm Formaldehyd in der Atemluft ausgesetzt. Der Versuch wurde nur mit den beiden niedrigen Dosierungen zu Ende geführt, da sich die höchste als zu toxisch erwies. In den Epithelien von Trachea und Bronchien der exponierten Versuchstiere wurden basale Zellhyperplasien und Metaplasien zu verhornendem Plattenepithel festgestellt. Makroskopisch waren keine Tumoren sichtbar. Das Epithel der Nasenhöhle wurde histologisch nicht untersucht.

Rusch et al. (1983) untersuchten Veränderungen im Respirationstrakt bei verschiedenen Spezies unter gleichen Expositionsbedingungen mit Formaldehyd. Cynomolgusaffen, Fischer-344-Ratten und syrische Goldhamster wurden Konzentrationen von 0,2, 1 und 3 ppm Formaldehyd über 22 Stunden täglich 6 Monate lang ausgesetzt. Während Goldhamster alle 3 Dosierungen reaktionslos vertrugen, kam es bei Affen und Ratten in der höchsten Dosierung zu Veränderungen. Die Affen zeigten Hyperämie der Nasenschleimhäute und Heiserkeit. Bei Ratte und Affe entwickelten sich im Bereich der Nasenschleimhaut Metaplasien zu verhornendem Plattenepithel und speziell bei den Ratten Basalzellhyperplasien. Tumoren wurden nicht beobachtet. Anhand der beschriebenen Befunde geben die Autoren einen NOEL (No Observable Effect Level—Dosis, bei der keine Wirkung beobachtet wurde) für „zelluläre Veränderungen" (sichtbare morphologische Veränderungen) von 1 ppm Formaldehyd an.

Meerschweinchen wurden 8 Wochen an 5 Tagen in der Woche für 6 Stunden pro Tag 0,1 und 10 ppm Formaldehyd ausgesetzt. Bei 10 ppm wurde eine beschleunigte und vermehrte Sekretion von Nasenschleim festgestellt. Histologisch kamen dosisabhängig herdförmige Hypersekretionen und Metaplasien zu verhornendem Plattenepithel der Nasenschleimhaut vor. 30 Tage nach Expositionsende erwiesen sich die Metaplasien als reversibel, jedoch war noch eine leichte Hyperkeratose bei den Tieren vorhanden, die vorher 10 ppm Formaldehyd ausgesetzt waren (Marshall et al., 1983).

11.2 Interpretation der chronischen Tierversuche

Die Versuche lassen eine speziesabhängige Empfindlichkeit gegenüber einer Formaldehyd-Einwirkung erkennen. Bei Mäusen, Ratten, Meerschweinchen und Affen kommt es im Bereich der oberen Luftwege innerhalb kurzer Zeit zu reversiblen Anpassungserscheinungen des Epithels in Form von Hyperplasien und Metaplasien zu verhornendem Plattenepithel.

11.3 Chronische Wirkung beim Menschen

Die allergene Wirkung von Formaldehyd ist bereits im Kapitel 8 dargestellt worden. Außerdem sind nach der Einwirkung von Formaldehyd auch nicht allergische, chronische Atemfunktionsstörungen unterschiedlicher Ausprägung und Schwere beobachtet worden. Sie entsprechen etwa dem, was im Merkblatt zu Nr. 4302 der z.Z. gültigen Berufskrankheitenliste (Anlage I zur 7. Berufskrankheiten-VO von 1976) unter der Sammelbezeichnung „Durch chemisch-irritativ oder toxisch wirkende Stoffe verursachte obstruktive Atemwegserkrankungen ..." näher beschrieben wird. Im Vordergrund stehen bei diesen Krankheitsbildern lokale Irritationen sensorischer Atemwegsrezeptoren und primärtoxische Schleimhautschäden, vor-

wiegend im Bereich der mittleren und tiefen Atemwege. Sie sind von Stärke und Dauer der Exposition abhängig. Ihre allgemeine Symptomatik entspricht weitgehend dem bekannten unspezifischen Reaktionsmuster des bronchopulmonalen Systems beim Menschen und ist in der Regel langfristig reversibel. Gelegentlich kann sie jedoch auch schrittweise in ein chronisch-obstruktives Dauerstadium mit Beeinträchtigung der Lungenventilation übergehen. Das gesundheitliche Risiko für chronisch Formaldehyd-Exponierte im Vergleich zu Kontrollpersonen wurde 1982 von Wissenschaftlern des „Federal Panel on Formaldehyde" (Report of the Federal Panel on Formaldehyde, 1982) auf der Grundlage mehrerer epidemiologisch-arbeitsmedizinischer Querschnittstudien mit 1,5 : 1 bis 4,5 : 1 veranschlagt. Wegen der mangelhaften Qualität der Studien dürfte diesen Zahlen allerdings nur vorläufige Bedeutung zukommen; weitere gezielte Untersuchungen an Personen mit bekannter chronischer Formaldehyd-Exposition werden von den Autoren als unumgänglich bezeichnet.

11.4 Interpretation der Befunde beim Menschen

Bei Personen mit chronisch erhöhter Formaldehyd-Exposition am Arbeitsplatz besteht offenbar ein größeres Risiko, an chronisch-obstruktiven Veränderungen der Atemwege zu erkranken. Auf die Gefahr der Verselbständigung Formaldehyd-abhängiger Kontaktekzeme nach mehrmaligem Auftreten wurde bereits hingewiesen. Zur Neurotoxizität von Formaldehyd liegen keine auswertbaren Befunde vor.

12. Kanzerogenität

Ergebnisse aus Untersuchungen am Menschen ermöglichen eine direkte Aussage über eine Krebsgefährdung des Menschen. Dabei handelt es sich um Fallberichte, epidemiologische Studien oder um kontrollierte Studien mit geplantem Einsatz der fraglichen Substanz. Kontrollierte Studien am Menschen zur Abklärung eines kanzerogenen Risikos verbieten sich aus ethischen Gründen von selbst.

Die meisten für den Menschen als krebserzeugend erkannten Stoffe haben sich auch im Langzeitversuch am Tier als kanzerogen erwiesen. Daher besteht der Verdacht, daß jede im Tierversuch krebserzeugende Substanz auch für den Menschen krebserzeugend sein kann. Generell ist es schwer, im Tierversuch erhobene Befunde auf den Menschen zu übertragen, im Einzelfall kann es unmöglich sein.

Die zum Tumor führenden Mechanismen sollten bekannt sein, um zu klären, inwieweit diese auch für den Menschen zutreffen. Um die Übertragbarkeit abschätzen zu können, sind Kenntnisse der Pharmakokinetik bzw. Toxikokinetik und des Metabolismus Voraussetzung.

Die Wahrscheinlichkeit einer krebsauslösenden Wirkung beim Menschen erhöht sich, wenn im Tierexperiment

- — Tumoren, die normalerweise nicht vorkommen, auftreten;
- — Tumoren, die normalerweise vorkommen, früher auftreten;
- — Tumoren häufiger auftreten als sie normalerweise vorkommen.

(IARC, 1982).

Es ist schwer zu klären, ob im Tierversuch beobachtete Tumoren abhängig oder unabhängig von anderen gleichzeitig auftretenden schweren toxischen Effekten sind. Daher wird angestrebt, die oberste Dosierung im Bereich der unteren Grenze des toxischen Bereiches zu halten (OECD-Guidelines for Testing of Chemicals, 1981; Entwurf für Anhang V der Richtlinie 79/831/EWG). Es ist notwendig, daß Anlage, Durchführung und Auswertung von Kanzerogenitätsstudien genau geplant werden. Dabei wird zurückgegriffen auf allgemeingültige Richtlinien, bereits vorhandene Kenntnisse über die zu prüfende Substanz sowie Ergebnisse von Vorversuchen. Es sind Tierart, Tierhaltung und Tierzahl sowie Dosierungsmuster und Auswertungskriterien festzulegen. Dafür gibt es in der Toxikologie anerkannte Regeln. Sie sind zu beachten, um die Einstufung durchgeführter Studien als ungeeignet zur Beantwortung der gestellten Fragen zu vermeiden. Die Aussagekraft derartiger Studien wird wesentlich beeinflußt durch:

— Substanz- oder dosisabhängiges Auftreten von Tumoren in einer oder mehreren Tierarten;

— Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit demselben oder unterschiedlichem Applikationsweg;

— Häufigkeit, Lokalisation, Art und Zeitpunkt des Auftretens der Tumoren sowie deren Geschlechtsabhängigkeit;

— Häufigkeit von Spontantumoren;

— Interaktion der zu prüfenden Substanz mit biologischem Material;

— Wirkungsmechanismus;

— Ergebnisse aus Mutagenitätsstudien (genotoxischer bzw. epigenetischer Wirkungsmechanismus);

— Reversibilität aufgetretener toxischer Effekte.

Starke Kanzerogene können auch bei äußerst niedrigen Dosen zu Krebs führen. In der Regel wird deshalb für krebserzeugende Stoffe kein unterer Schwellenwert angenommen. Reparaturvorgänge sind zwar bekannt, im Einzelfall jedoch nicht vorherzusagen.

Für kanzerogene Substanzen wird die Möglichkeit einer Schwellendosis diskutiert, wenn mehrere der nachfolgenden Kriterien erfüllt sind:

— der Stoff nicht als Initiator wirkt;

— der Stoff keine genotoxische Wirkung hat;

— toxikokinetische Untersuchungen zeigen, daß die Substanz nicht an ein Zielgewebe gelangt;

— der Stoff nicht resorbiert wird;

— der Stoff entgiftet wird;

— der Stoff so unspezifisch gebunden wird, daß für eine spezifische Bindung an einem Wirkort keine Mengen zur Verfügung stehen;

— der Stoff natürlicherweise im Stoffwechsel des Menschen vorkommt oder im Organismus in einen solchen umgewandelt wird;

— die kanzerogene Wirkung sich nur entfaltet, wenn zuvor Schädigungen am betroffenen Gewebe ausgelöst werden;

— Prozesse vorhanden sind, die eine Reversibilität erkennen lassen.

Aus der umfassenden Bewertung von Kanzerogenitätsversuchen und allen anderen Versuchen am Tier sowie allen Daten am Menschen unter Berücksichtigung des Wirkmechanismus folgt die Beschreibung des kanzerogenen Potentials einer Substanz. Unter

Berücksichtigung des Nutzens bzw. der technischen Möglichkeiten ergibt sich auch die Bewertung, welche die Basis für eine eventuelle Reglementierung des betroffenen Stoffes darstellt:

- Kennzeichnung;
- Begrenzung des Umganges;
- Herabsetzung/Ausschluß der Exposition;
- Angabe von Ersatzstoffen.

Im folgenden werden die Ergebnisse von Tierexperimenten und epidemiologischen Studien mit Formaldehyd geschildert, Entstehungsmöglichkeiten und -mechanismen von Tumoren durch Formaldehyd beschrieben, diskutiert und bewertet. Die Möglichkeiten, die auf Gesetzen bzw. Verordnungen basieren, werden dargestellt.

12.1 Tierstudien zur Erfassung des kanzerogenen Potentials

Die aussagekräftigsten Tierstudien zur Kanzerogenität sind derzeit zwei beim CIIT (Chemical Industrie Institute of Toxicology; USA) mit B6C3F1-Mäusen und F-334-Ratten durchgeführte Versuche. Sie wurden in einer Reihe von Publikationen beschrieben und diskutiert (CIIT, 1981; CIIT Activities, 1982; Ecetoc 1982; Chang et al., 1983; Kerns et al., 1983; Swenberg et al., 1983). Hierbei handelt es sich um Inhalationsstudien.

Die Mäuse und Ratten wurden gruppenweise zu 120 Tieren pro Dosis und Geschlecht einer Ganztierexposition mit Formaldehyd-Konzentrationen von 2,0, 5,6 und 14,3 ppm ausgesetzt. Das Ergebnis der Rattenstudie ist in Tabelle 12-1 wiedergegeben.

Die Exposition erstreckte sich über 6 Stunden pro Tag an 5 Tagen in der Woche. Die Gesamtdauer der Kanzerogenitätsstudien belief sich bei beiden Tierarten auf 24 Monate. Zwischensektionen wurden nach 6, 12 und 18 Monaten durchgeführt, um eine eventuelle Tumorgenese verfolgen zu können. Weitere Gruppen wurden nach 24 Monaten Exposition über eine mehrmonatige Erholungsphase gehalten, um eine eventuelle Reversibilität aufgetretener Veränderungen beobachten zu können.

Bei den Mäusen zeigten sich bei 2 ppm keine morphologisch-histologischen Veränderungen, während es unter dem Einfluß von 5,6 und besonders von 14,3 ppm zur Ausbildung von Rhinitiden, leichten Dysplasien der Epithelzellen und Metaplasien des Epithels zu verhornendem Plattenepithel im Bereich der Nasenhöhle kam. Gleichzeitig bestand eine Atrophie des Riechepithels. Bei 2 männlichen Mäusen entwickelten sich in der höchsten Dosisgruppe Plattenepithelkarzinome im Bereich der Nasenhöhle. Dieser Befund war statistisch nicht abzusichern.

Bei den Ratten zeigten die Epithelien der Nasenhöhlen anfänglich in allen Dosierungen, am Ende der Studie bei 2 ppm die gleichen Veränderungen wie bei den Mäusen. Außerdem traten mit zunehmender Zeitdauer dosisabhängig ab 5,6 ppm zusätzliche, schwere Veränderungen auf, die sich zuerst auf den vorderen Teil der Nasenhöhle beschränkten und später auf weitere Bereiche übergriffen.

Dysplasien und Metaplasien waren bei der Ratte viel stärker ausgeprägt. Die Metaplasien waren bei stärkerer Verhornung häufig von chronischen Entzündungen und Ulzera begleitet. Hinzu kamen herdförmig oder papillär wachsende Hyperplasien und polypoide Adenome. Die Häufigkeit der in den behandelten Gruppen aufgetretenen polypoiden Adenome lag in derselben Größenordnung, wie

sie in Kontrollgruppen für denselben Rattenstamm beim CIIT beobachtet worden war (Swenberg et al., 1983). Bei 5,6 ppm traten bei einer männlichen und einer weiblichen Ratte und bei 14,3 ppm bei 51 männlichen und 32 weiblichen Ratten Plattenepithelkarzinome auf. In der höchsten Dosierung waren zusätzlich Dysplasien und Metaplasien in der Trachea zu sehen. Wenn die Metaplasien und Dysplasien noch nicht zu weit fortgeschritten waren, zeigten sich nach einer Erholungsphase bei beiden Tierarten Anzeichen von Reversibilität. In den Kontrollgruppen beider Tierarten traten keine Plattenepithelkarzinome auf.

Anlage und Durchführung der Rattenstudie entsprachen nicht dem gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Kenntnis, da es in den oberen beiden Dosierungen zu starken toxischen und letalen Wirkungen kam, die in der höchsten Dosisgruppe zu einer deutlichen Erhöhung der Sterblichkeit gegenüber der Kontrollgruppe führten. Toxische Reaktionen, wie z.B. exzessive Ansammlung von Keratin und schwere Rhinitiden, führten zu schwerer Dyspnoe und anschließendem Tod der Tiere. Bei den vorzeitigen, d.h. bis zum 24. Versuchsmonat aufgetretenen Todesfällen wiesen in der höchsten Dosisgruppe 52 von 67 Weibchen und 21 von 57 Männchen keine Nasentumoren auf. Bei der mittleren Dosisgruppe wies nur eines von 19 vorzeitig gestorbenen Weibchen und keines der vorzeitig gestorbenen Männchen Nasentumoren auf (CIIT, 1981). Daraus geht hervor, daß die in dieser Kanzerogenitätsstudie gewählte Formaldehyd-Konzentration eindeutig zu hoch war. Außerdem weisen die sprunghaft zunehmende Inzidenz massiver toxischer Effekte zwischen den einzelnen Dosen und der steile Anstieg der Tumorinzidenz zwischen der mittleren und der hohen Dosis auf die sehr steile Dosiswirkungsbeziehung des Formaldehyd hin. Daraus folgt, daß die Abstände zwischen den einzelnen gewählten Dosierungen zu groß sind. Beide Tatsachen zeigen, daß die Studie mit einem ungeeigneten Dosierungsmuster durchgeführt wurde. Geeignete Vorstudien zur Dosisfindung sind nicht bekannt.

Wie Tabelle 12-1 zeigt, traten die Nasentumoren fast ausschließlich in der höchsten Dosisgruppe auf.

Wegen der aufgeführten Mängel sind die Ergebnisse der Studie an der Ratte nicht geeignet, auf den Menschen übertragen zu werden; dennoch ist die Tatsache des Auftretens von Nasentumoren mit hoher Inzidenz bei 14,3 ppm ein beachtliches Indiz für eine kanzerogene Potenz von Formaldehyd. Dieser Tumor tritt in der Rattennase spontan, aber selten auf (Solleveld et al., 1984).

Tabelle 12-1: Neoplastische Veränderungen in der Nasenhöhle von Ratten (F3/44)

Formaldehyd (ppm)	Geschlecht (M/W)	Zahl der ausgewerteten Nasenhöhlen	Plattenepithelkarzinome	Nasenkrebs	undiff. Karzinome/ Sarkome	Karzinosarkom	Polypoide Adenome	Osteochondrome
0	M	118	0	0	0	0	0	1
	W	114	0	0	0	0	0	0
2	M	118	0	0	0	0	4	0
	W	118	0	0	0	0	4	0
5,6	M	119	1	0	0	0	6	0
	W	116	1	0	0	0	0	0
14,3	M	117	51**	1*	2*	1	4	0
	W	115	52***	1	0	0	1	0

(nach Kerns et al., 1983)
* Ein Tier hatte auch ein Plattenepithelkarzinom
** 36 dieser Tiere stammen von 57 vorzeitig gestorbenen Tieren
*** 15 dieser Tiere stammen von 67 vorzeitig gestorbenen Tieren

Die Ergebnisse der CIIT-Studie an der Ratte wurden unter weitgehend identischen Bedingungen in einer weiteren Kanzerogenitätsstudie reproduziert, bei der ein eventueller Synergismus einer kanzerogenen Wirkung von Formaldehyd und Salzsäuregas festgestellt werden sollte. Es ging dabei um die Frage, ob die beiden in der Atemluft gemischten Stoffe sich zu dem bekannten Kanzerogen Bis(chloromethyl)äther verbinden würden und somit das kanzerogene Potential der Kombination gegenüber dem der Einzelstoffe erhöht sein würde. Nach 588 Tagen Versuchsdauer wurden Zwischenergebnisse veröffentlicht. In der Gruppe, die 14,3 ppm Formaldehyd in der Atemluft ausgesetzt war, wurden bis zum 588. Tag bei 10 % der Tiere Plattenepithelkarzinome in den Nasenhöhlen festgestellt. Bei den Gruppen, deren Atemluft Formaldehyd und Salzsäuregas enthielt, wurde keine höhere Tumorinzidenz festgestellt. 10 ppm Salzsäuregas allein riefen bislang keine Tumoren hervor (Albert et al., 1982).

Eine weitere Studie wurde mit Goldhamstern durchgeführt (Dalbey, 1982). Bei den Tieren, die in einer Überlebenszeitstudie an 5 Tagen der Woche durch Ganztierexpostition 10 ppm Formaldehyd-Gas in der Atemluft ausgesetzt waren, wurden keine Tumoren in der Nasenschleimhaut festgestellt. Als toxische Wirkung zeigten nur 5 % der behandelten Tiere Hyperplasien und Metaplasien des Nasenepithels gegenüber 0 % der Kontrollgruppe. In weiteren Gruppen wurde untersucht, ob inhalierter Formaldehyd als Kofaktor die Kanzerogenität von subkutan verabreichtem Diäthylnitrosamin fördert. Dazu diente eine 5 stündige, einmal wöchentliche Exposition von 30 ppm Formaldehyd über den gesamten Lebenszeitraum der Tiere in zeitlichen Kombinationen mit Diäthylnitrosamin.

Eine Erhöhung der Tumorinzidenz trat nicht auf. Die Ergebnisse sind nicht geeignet, einen Synergismus zu beurteilen.

In einem weiteren Versuch an Mäusen wurde mittels externer Anwendung (Hautpinselung) geprüft, ob Formaldehyd-Lösung Papillome oder maligne Tumoren der Haut induziert, und zwar

— als komplettes Karzinogen

— als Promotor eines durch einen bekannten Initiator (Benzo(a)pyren) initiierten Hauttumors

— als Initiator, dessen eventuell initiierter Tumor durch einen bekannten Promotor (Phorbolmyristatacetat) gefördert wird (Krivanek et al., 1983).

Im Gegensatz zur Positivkontrolle (Initiation durch Benzo(a)pyren, Promotion durch Phorbolmyristatacetat) erwies sich Formaldehyd weder als komplettes Karzinogen noch als Initiator, noch als Promotor. Das Ergebnis ist als vorläufig anzusehen, da die histologische Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Aussagefähigkeit dieses Versuchs ist allerdings begrenzt, da sich die Versuchsdauer nur über 180 Tage Behandlungszeit und 180 Tage Nachbehandlungszeit erstreckte, so daß eine möglicherweise spät einsetzende kanzerogene Wirkung nicht erfaßt werden konnte.

Eine Kanzerogenitätsstudie an Ratten, bei der täglich 800 ppm Formaldehyd oral über 2 Jahre gegeben wurde, verlief negativ (Fed. Reg., 1984). Damit erwies sich Formaldehyd nach oraler Gabe nicht als ein systemisch wirkendes Kanzerogen.

12.2 Ätiologie und Pathogenese der Tumoren

Das spontane Auftreten von Plattenepithelkarzinomen der Nasenhöhle bei kleinen Nagetieren ist ein seltenes Ereignis (Benirschke et al., 1978). Es besteht kein Zweifel, daß bei der Ratte das Wachstum dieser Tumoren durch Formaldehyd ausgelöst wurde. Die bei den Zwischentötungen nach 6, 12 und 18 Monaten erhobenen histologischen Befunde legen folgenden Ablauf in der Tumorentwicklung nahe:

Dosis- und zeitabhängig entwickeln sich bei andauernder Formaldehyd-Einwirkung, neben chronischen Entzündungen der Nasenschleimheit (Rhinitis), aus dysplastischen Zellherden hyperplastische Zellherde und Metaplasien zu verhornendem Plattenepithel. Weitere Einwirkung von Formaldehyd bewirkt nach insgesamt 18 bis 24 Monaten Versuchsdauer eine Weiterentwicklung zum invasiv wachsenden Plattenepithelkarzinom.

Die Veränderungen sind nach gleichen Expositionszeiten und unter gleichen Konzentrationen bei Ratte, Maus und Hamster unterschiedlich weit fortgeschritten. Während bei Ratten häufig und bei Mäusen in zwei Fällen Tumoren gefunden wurden, konnten sie beim Hamster nicht festgestellt werden.

Als Erklärung hierzu bieten sich speziesspezifische Unterschiede an. Ein Grund könnte im unterschiedlichen anatomisch-morphologischen Aufbau und in unterschiedlicher physiologischer Funktion der Nasenhöhle liegen. So wurde aufgrund des Atemminutenvolumens und der Oberfläche der Nasenhöhle für die Maus bei gleicher Konzentration von Formaldehyd in der Atemluft nur eine halb so große Exposition der Nasenschleimhaut wie bei der Ratte errechnet (cf. IARC, 1982). Die Exposition der Nasenschleimhaut spielt jedoch eine wichtige Rolle in der Ätiologie der Tumoren:

In Untersuchungen an der Ratte mit radioaktivem Formaldehyd wurde festgestellt, daß die Nasenschleimhaut einen Großteil des in der Atemluft enthaltenen Formaldehyd absorbiert und verstoffwechselt (Heck, 1982 a.) (siehe auch Kapitel 6.2). Somit sind die ersten und schwersten Reaktionen auch in diesem Gebiet zu erwarten. Die Reaktionen sind konzentrationsabhängig, wie sich an der dosisabhängigen Beeinflussung des Ziliarapparates der Nasenschleimhaut ablesen läßt. Nach anfänglicher Stimulation des Ziliarapparates mit schnellerem Schleimfluß bei geringen und höheren Dosierungen führen höhere Dosen Formaldehyd in der Atemluft bei der Ratte zur völligen Inhibition des Ziliarapparates und somit zur Verhinderung des Schleimflusses (Morgan, 1982). Hierdurch verliert dieser Mechanismus (Ziliarapparat und Schleimfluß) seine Aufgabe als Schutzfunktion gegenüber Reizstoffen in der Atemluft. Schädliche Substanzen werden dann nicht abtransportiert und können ihre toxische Wirkung verstärkt auf das darunter liegende Schleimhautepithel ausüben. Im Bereich der dadurch entstehenden Läsionen wird eine Zellproliferation des Schleimhautepithels induziert. Es ist denkbar, daß die aufgrund der diskutierten Genotoxizität des Formaldehyd gesetzten DNA-Läsionen bei dieser erhöhten Proliferationsrate verstärkt fixiert werden (Casanova-Schmitz et al., 1984).

Eine Steigerung der Proliferationsrate konnte bei Ratten ab 5,6 ppm und bei Mäusen bei 14,3 ppm Formaldehyd-Gas in der Atemluft festgestellt werden (Swenberg et al., 1983). Auffällig ist, daß bei 5,6 bzw. 14,3 ppm das Tumorwachstum im Tierversuch begann. 2 ppm Formaldehyd hatten bei beiden Tierarten weder einen Einfluß auf den Turnover der Schleimhautzellen noch einen Einfluß auf das Tumorwachstum. Als weiteres Ergebnis wird aufgezeigt (Swenberg et al., 1983), daß die Zunahme der Zellproliferation direkt konzentrationsabhängig ist und daß die Größe des Produkts von Konzentration mal

Zeit nur eine untergeordnete Rolle spielt. Das könnte bedeuten, daß kleine Konzentrationen Formaldehyd über lange Zeit für die Entwicklung von Tumoren in der Nasenschleimhaut risikoärmer wären als kurzfristig einwirkende hohe Konzentrationen. Darauf wiesen auch Versuchsergebnisse über Stoffwechsel und Messungen von Konzentrationen von Formaldehyd in der Nasenschleimhaut nach unterschiedlicher Exposition mit Formaldehyd hin (Heck, 1982 a und b).

Ist die Nasenschleimhaut der Ratte jedoch dem ständigen Reiz schädigender, hoher Konzentrationen ausgesetzt, kann es zu einer hyperregeneratorischen Hyperplasie kommen, aus der durch weitere Zellentdifferenzierung ein bösartiger Tumor hervorgehen kann (Stünzi u. Weiss, 1982; Sandritter, 1981). Nasentumoren, die sich auf einer derartigen epigenetischen Basis entwickeln, sind nach Holzstaubexposition auch für den Menschen bekannt (Grimm et al., 1984).

12.3 Epidemiologische Studien zur Erfassung des Krebsrisikos beim Menschen

Zur Erfassung des aufgrund von Tierexperimenten vermuteten Krebsrisikos beim Menschen wurden in den letzten Jahren retrospektive Mortalitätsstudien durchgeführt.

In der Tabelle 12-2 werden Beobachtungszeitraum, Exposition mit Formaldehyd sowie Anzahl der Menschen, deren Daten in den einzelnen Studien analysiert wurden, aufgelistet. In allen acht dargestellten Studien handelt es sich um einen berufsbedingten Kontakt mit Formaldehyd und weiteren Stoffen.

Acheson et al. (1984) analysierten 1626 Todesfälle von 7680 Arbeitern, die seit mindestens 1965 in einem von sechs chemischen Betrieben gearbeitet hatten. Die Ursachen der Todesfälle aus den Jahren 1941 - 1981 wurden registriert und mit den regionalen Sterberegistern verglichen. Dabei wurde weder eine Übersterblichkeit noch eine erhöhte Rate an malignen Krebstodesfällen oder Todesfällen, die auf Erkrankungen des Respirationstraktes zurückzuführen waren, festgestellt. Kein Fall von Nasenkrebs wurde registriert. Eine Einteilung der Arbeiter in Belastungsgruppen unter 0,1 ppm, bis 2 ppm und über 2 ppm Formaldehyd-Exponierter brachte keine Unterschiede. 35 % der Arbeiter wurden in die Gruppe der höchsten Belastung eingereiht. Angaben über andere mögliche Einflußfaktoren, wie z.B. Rauchen, wurden nicht gemacht.

Fayerweather et al. (1982) analysierten alle Krebstodesfälle von Arbeitnehmern der Jahre 1957 - 1979 aus acht Du Pont-Fabriken, in denen mit Formaldehyd gearbeitet wurde. Von den 481 Krebstodesfällen wurden 142 als Formaldehyd-Exponierte eingestuft. Für die Auswahl der Fabriken und für die Einstufung als Formaldehyd-exponiert wurden klare Definitionen gegeben. Eine Einteilung in Dauer- und Kurzzeitbelastete sowie in Exponierte unter 0,1 ppm, zwischen 0,1 und 2 ppm und über 2 ppm wurde vorgenommen. Ziel der Studie war die Ermittlung, ob das berufliche Formaldehyd-Ausgesetztsein bei Du Pont-Arbeitern das Risiko, Krebs zu entwickeln, erhöht. Besonderes Interesse galt dem Lungenkrebs und dem Krebs des oberen respiratorischen Trakts. Neben dem relativen Risiko (Verhältnis der relativen Häufigkeiten in der Gruppe der Exponierten zu der der Nicht-Exponierten) wurden zur Prüfung auch sogenannte „Odds Ratios" gebildet.

Dazu wurde für jeden Krebstoten nach der Methode des Matched Pairs ein Arbeiter etwa gleichen Lebensalters, etwa gleichen Dienst-

alters aus derselben Fabrik und mit derselben Bezahlungsart ausgewählt. Die „Odds Ratio" stellt ein Maß für die Assoziation zwischen Exposition und Erkrankung dar. Eine „Odds Ratio" von 1,0 bedeutet dabei definitionsgemäß kein gehäuftes Auftreten bei Exponierten und damit keine Assoziation zwischen Krankheit und Formaldehyd-Belastung. Die Begriffe „relatives Risiko" und „Odds Ratio" werden in dieser Arbeit synonym benutzt.

Der Umfang der Studie und die Art der Auswertung bieten eine 80 %ige Chance, eine expositionsbedingte Erhöhung des Risikos auf das 1,5fache (bezogen auf die gesamten Krebstodesfälle) bzw. auf das 2,3fache (bezogen auf die Lungenkrebstodesfälle) zu erkennen.

Die Daten wurden nach Art des Tumors, hypothetisch angenommener Latenzzeit, Dauer der Exposition, Höhe und Häufigkeit, Alter und Jahr des Todes sowie Alter und Jahr der ersten Exposition analysiert. In weitere, möglicherweise tumorauslösende Faktoren wurden die Rauchgewohnheiten einbezogen. In keiner dieser Analysen war das Krebsrisiko bei den Formaldehyd exponierten Arbeitern größer als bei den Arbeitern, die nicht dieser Substanz ausgesetzt waren, d.h. das relative Risiko bzw. der „Odds Ratio"-Wert war kleiner als 1 oder so wenig höher, daß es durch den Zufall erklärbar war. Bei den exponierten Arbeitern wurde weder ein Nasenkrebs-Todesfall noch eine Erhöhung von Lungenkrebs-Todesfällen registriert.

Marsh (1982) wertete Daten von 2 490 Chemie-Arbeitern, von denen 603 gestorben waren, aus. 132 Gestorbene hatten einen Monat oder länger in Fabrikanlagen gearbeitet, die besonders mit Formaldehyd belastet waren. Konkrete Angaben über diese Belastungen werden nicht gemacht. Diese 132 stellten die exponierte Gruppe, die restlichen 468 Gestorbenen die nicht exponierte Gruppe dar. 23 Gestorbene wurden nicht in die Auswertung einbezogen, weil sie weniger als ein Jahr in der chemischen Fabrik gearbeitet hatten oder weil ihr Totenschein mit der Angabe der Todesursache nicht vorlag. Die „proportional mortality ratios" (= PMR, proportionale Mortalitätsrate) wurden getrennt nach Todesursachen ermittelt. Die PMR gibt das Verhältnis der beobachteten zu den erwarteten Todesfällen — multipliziert mit 100 und unter Berücksichtigung des Alters in der beobachteten Gruppe und der Beobachtungsdauer — wieder.

Die offizielle Todesursachenstatistik der Vereinigten Staaten von Amerika, getrennt nach der weißen und nicht-weißen männlichen Bevölkerung, dient als Berechnungsgrundlage für die erwarteten Todesfälle. Für 20 Todesfälle in der exponierten Gruppe wurden als Ursache maligne Neoplasien angegeben. In der exponierten Gruppe wurde keine Erhöhung einer speziellen Todesursache festgestellt, weder im Vergleich zur nicht-exponierten Gruppe noch im Vergleich zur offiziellen Todesursachenstatistik. Als Addendum berichtet der Autor von einem Todesfall mit Nasopharyngealkrebs aus dem Jahre 1979, also nach Beendigung der Beobachtungszeit dieser Studie. Der 58jährige arbeitete von 1947 bis 1954 zu 80 Prozent in Fabrikanlagen, in denen Formaldehyd als Lösung vorlag. Nach Marsh unterscheidet sich dieser Tumor ätiologisch vom experimentell durch Formaldehyd erzeugten Tumor der Ratte (Marsh, 1982).

Walrath und Fraumeni (1982) untersuchten die Todesursachen bei 1 106 Leicheneinbalsamierern. 96 von dieser Gruppe wurden nicht in die Bewertung einbezogen, weil ihre Rasse unbekannt war, sie Nicht-Weiße oder weiblich waren. 528 von den restlichen 1 010 besaßen nur die Lizenz als Einbalsamierer, 482 zusätzlich die Lizenz, ein Bestattungsunternehmen zu führen.

In den Einbalsamierungsräumen ist mit einer durchschnittlichen Formaldehyd-Konzenration von 0,25 - 1,39 ppm zu rechnen. Extremwerte sind 0,09 und 5,26 ppm (Kerfoot a. Mooney, 1975).

Bei der Gegenüberstellung der Anzahl der beobachteten Todesfälle zu den auf der Basis der gesamten Bevölkerung der USA erwarteten — unter Berücksichtigung des Alters, der Rasse, des Geschlechts und der Beobachtungsdauer — sind einige Fälle mit arteriosklerotischen Herzerkrankungen (428 beobachtete zu 384 erwarteten) für diese Berufsgruppe erhöht. Maligne Neoplasien wurden 210mal als Todesursache registriert und liegen damit nur wenig über den erwarteten 194 Fällen. Innerhalb dieser Todesursache ist der Hautkrebs mit 8 Fällen gegenüber 3,2 erwarteten auffällig. 4 von diesen 8 Fällen waren maligne Melanome, 3 waren Epithelkarzinome, einer wurde nicht diagnostisch klassifiziert. Weitere alternative Unterteilungen — kürzer oder länger als 35 Jahre zwischen erster Lizenz und Tod, älter oder jünger als 30 Jahre beim Ersterwerb der Lizenz und Besitzer beider Lizenzen gegenüber nur der Lizenz des Einbalsamierers — wurden vorgenommen.

Auffällig mehr Hautkrebstodesfälle wurden bei denen registriert, die länger ihre Lizenz besaßen, die bei der ersten Lizenzvergabe älter waren und die nur die Lizenz als Einbalsamierer hatten.

Bei der Untergruppe der 528, die nur die Lizenz des Einbalsamierers hatten und von der damit angenommen wird, daß sie mehr dem Formaldehyd und anderen Stoffen ausgesetzt war als die Gruppe mit gleichzeitiger Lizenz zur Führung eines Bestattungsunternehmens, waren die Fälle mit Nierenkrebs bei einer proportionalen Mortalitätsrate (PMR) von 256 sowie des Hirnkrebs und Krebs des zentralen Nervensystems bei einer PMR = 245, basierend auf jeweils sechs beobachteten Todesfällen, höher als erwartet.

Bei der Interpretation dieser Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Einbalsamierer mit Flüssigkeiten in Berührung kommt, die neben Formaldehyd noch andere Chemikalien (z.B. Gewebsbefeuchter, antiseptische Lösungen, Färbemittel und Desodorantien) enthalten. Dasselbe Datenmaterial wurde einer Vielzahl von statistischen Prüfungen unterworfen, ohne daß die Irrtumswahrscheinlichkeit adjustiert wurde. Darunter leidet die Aussagekraft des einzelnen positiven statistischen Prüfverfahrens. Die Information über die Dauer und Höhe der Formaldehyd-Belastung der Studiengruppe war nicht erfaßbar und die Feststellung der Todesursachen war unvollständig. Angaben über weitere mögliche Einflußfaktoren, wie z.B. Rauchen, wurden nicht gemacht.

Levine et al. (1983) geben einen vorläufigen Bericht über die Mortalität von Leichenbestattern aus Ontario. 1 447 Männer, die in den Jahren 1928 - 1957 eine Prüfung als Leichenbestatter abgelegt hatten, wurden in die Mortalitätsstudie einbezogen. Bis zum 1.1.1978 waren 337 gestorben. Der Lebensstatus von 209 blieb unbekannt. Als Formaldehyd-Konzentration in Bestattungsunternehmen wird hier 0,3 bis 0,9 ppm angegeben (Williams et al., 1983). Die Zahlen der beobachteten und der erwarteten Todesfälle und ihr prozentuales Verhältnis als „standardized mortality ratio" (SMR) wurden für einzelne Todesursachen aufgelistet. Als Kontrolle wurden die Daten der Todesursachen aus USA und Ontario, Kanada, herangezogen.

Von den 337 Todesfällen waren für 60 Krebs als Ursache genannt. Weder diese Rate noch die Rate für eine spezielle Krebsart waren erhöht. Die Todesursache „Krankheiten des Verdauungstraktes" war im Vergleich zu der Bevölkerung von Ontario auffällig erhöht. Darunter fällt die Leberzirrhose besonders auf, was auf einen vermehrten Alkohol-Abusus dieser Berufsgruppe zurückgeführt wird. Dieser Bericht stellt nur ein vorläufiges Ergebnis dar. Die Studie wird fortgesetzt. Angaben über weitere mögliche Einflußfaktoren, wie z.B. Rauchen, wurden nicht gemacht.

Wong (1982) untersuchte die Todesursache von Arbeitern einer chemischen Fabrik, in der von 1942 bis 1977 Formaldehyd produziert wurde. 2 026 weiße männliche Arbeiter wurden beobachtet. Bis Ende 1977 waren 146 gestorben, bei 136 wurden die Todesursachen analysiert. Kein Nasenkrebstodesfall wurde registriert. Bei der PMR-Analyse wird für alle Arten von Krebs mit Todesfolge zusammen (PMR = 148, bei 37 Krebstoten) und für die Gruppe der an Prostatakrebs Gestorbenen (PMR = 367, bei 4 Gestorbenen) eine Erhöhung gegenüber der Erwartung festgestellt. Unter einer Gruppe von Arbeitern, die relativ kurz in der Fabrik (unter fünf Jahre) gearbeitet haben, wurden 4 Fälle an Prostatakrebs dokumentiert. Bei einer anderen Art der Analyse mit Hilfe der SMR (Standardized Mortality Ratio) sind diese Auffälligkeiten nicht erkennbar. Der Autor gibt der Analyse mit SMR gegenüber PMR den Vorzug. Die Studie läuft weiter. Angaben über Formaldehyd-Exposition fehlen bisher. Angaben über weitere mögliche Einflußfaktoren, wie z.B. Rauchen, wurden nicht gemacht.

Harrington und Shannon (1975) untersuchten die Todesursachen von britischen Pathologen und medizinischen Labortechnikern. In den Jahren 1955 bis 1973 wurden bei 2 079 Pathologen 156 Todesfälle registriert. In den Jahren 1963 bis 1973 waren von 12 944 Labortechnikern 154 gestorben. Bei den Pathologen ergab sich eine SMR für alle Todesfälle von 60, bei den Technikern von 67. Dies bedeutet, daß erheblich weniger Todesfälle registriert wurden als erwartet. Die hohe Zahl von 27 Suizidfällen von 310 Todesfällen in beiden Gruppen zusammen war das auffälligste Ergebnis dieser Studie. Für die Pathologen bedeutet dies eine SMR von 250 und für die Techniker von 243. Eine Erhöhung wurde für die Todesursache lymphatische bzw. hämatopoetische Neoplasien der männlichen Pathologen registriert (8 beobachtete zu 3,3 erwartete).

In der Diskussion konnte dieses Resultat nicht erklärt werden. Angaben über weitere mögliche Einflußfaktoren, wie z.B. Rauchen, wurden nicht gemacht. Ebenso fehlen in dieser Arbeit konkrete Angaben über die Formaldehyd-Belastung.

Neben diesen sieben großen epidemiologischen Mortalitätsstudien liegen Einzelfallberichte, eine Morbiditätsstudie und Fall-Kontroll-Studien vor. So berichtet Jensen (1980), daß in der Zeit von 1943 bis 1976 in dem dänischen Krebsinstitut drei Fälle von Krebs in den Nasenhöhlen, Nebenhöhlen und im Nasen-Schlund-Bereich bei dänischen Medizinern registriert wurden. Keiner von diesen hat in einer pathologischen Abteilung oder als Anatom gearbeitet.

Halperin et al. (1983) berichten über einen Fall eines 57jährigen Mannes mit Plattenepithelkarzinom in der Nasenhöhle. Dieser Mann war 25 Jahre lang beruflich in der Textilindustrie geringen Konzentrationen von Formaldehyd ausgesetzt. In diesem Industriezweig wurden in den USA in Fabrikationsräumen Formaldehyd-Konzentrationen von 0,2 bis 1,2 ppm gemessen.

Goldmann et al. (1982) berichten über eine Morbiditätsstudie von 199 Angestellten der BASF in der Bundesrepublik Deutschland. Der einzelne Angestellte war bis zu 42 Jahren, im Mittel 18 Jahre, an seinem Arbeitsplatz Formaldehyd ausgesetzt. Seit 1971 war die Arbeitsplatzkonzentration nicht über 1 ppm, in den Jahren davor nicht über 5 ppm. Der Gesundheitszustand dieser Gruppe war gut. In der Nase oder der Nasennebenhöhle oder den Lungen konnten maligne Tumoren nicht entdeckt werden.

Untersuchungen von Tola et al. (1980) und Acheson et al. (1981) gingen von Nasenkrebsfällen aus, um deren Ätiologie zu klären. Ein Zusammenhang mit beruflicher Formaldehyd-Exposition ließ sich nicht zeigen.

Liebling et al. (1984) untersuchten die Todesursachen von 24 Formaldehyd-exponierten Arbeitern, die in der Zeit von 1976 bis 1980 gestorben sind. Ihre Untersuchung basiert auf ehemaligen Arbeitern der Monsanto Chemie Fabrik in West-Massachusetts. Zwei Arbeiter starben an „buccal and pharyngeal cancer" und für vier wurde die Todesursache als „colon and rectal cancer" angegeben. Über die Höhe der Exposition und über weitere Belastungen fehlen die Angaben. Die Zeit zwischen der ersten berufsbedingten Exposition mit Formaldehyd und Tod liegt für die erwähnten Fälle zwischen 19 und 33 Jahren. Im Vergleich zu der Todesursachenstatistik der USA und des Staates Massachusetts sowie zur Krebsstatistik des Staates Massachusetts sei die Häufigkeit auffällig.

Tabelle 12-2: Epidemiologische Studien zur Erfassung eines Krebsrisikos durch Formaldehyd beim Menschen

Autor	Titel	Beobachtungszeit	Umfang	Formaldehyd-exponiert
Acheson et al. (1984)	Formaldehyde in the British Chemical Industry	1941 - 1981	1626 Todesfallberichte von 7680 Chemiearbeitern	Exakte Definition der Formaldehyd-Exposition: — keine Exposition — unter 0,1 bis 2,0 ppm — über 2,0 ppm
Fayerweather et al. (1982)	Case Control Study of Cancer Deaths in Du Pont Workers with Potential Exposure to Formaldehyde	1957 - 1979	431 Krebs-Todesfälle von einer Gruppe von 2650 Arbeitern, 142 der Gestorbenen waren Formaldehyd-exponiert	Exakte Definition der Formaldehyd-Exposition: — keine Exposition — unter 0,1 bis 2,0 ppm — über 2,0 ppm
Harrington a. Shannon (1975)	Mortality Study of Pathologists and Medical Laboratory Technicians	1955 - 1973	310 Todesfälle von 2079 Pathologen und 12944 medizinischen Labortechnikern	Entsprechende Formaldehyd-Konzentrationen in anatomischen Präpariersälen: 0,2 bis 3,0 ppm
Levine et al. (1983)	Mortality of Ontario Undertakers: A First Report	1928 - 1977	337 Todesfallberichte von 1477 Leichenbestattern	Die Leichenbestatter waren Formaldehyd-Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,9 ppm ausgesetzt
Liebling et al. (1984)	Cancer Mortality among Workers Exposed to Formaldehyde	1976 - 1980	24 Todesfallberichte von Chemiearbeitern	keine Angaben über die Formaldehyd-Belastung
Marsh (1982)	Proportional Mortality Patterns among Chemical Plant Workers Exposed to Formaldehyde	1949 - 1976	592 Todesfälle von einer Gruppe von 2490 Arbeitern. 132 der Gestorbenen waren Formaldehyd-exponiert	Exakte Definition, wer als Formaldehyd-exponiert gilt und wer nicht: wo und wie lange wurde in belasteten Fabrikanlagen gearbeitet
Walrath a. Fraumeni (1982)	Proportionate Mortality among New York Embalmers	1902 - 1979	Todesfälle von 1106 Leichenbestattern und Einbalsamierern	Die Einbalsamierer waren Flüssigkeiten ausgesetzt, die u.a. auch Formaldehyd enthielten: 0,25 bis 1,39 ppm Extremwerte: 0,09 und 5,26 ppm
Wong (1982)	An Epidemiologic Mortality Study of Cohort of Chemical Workers Potentially Exposed to Formaldehyde	1942 - 1977	136 Todesfallberichte von 2026 Chemiearbeitern	Von den Chemiearbeitern wird angenommen, daß sie u.a. auch Formaldehyd ausgesetzt waren; keine Angaben über die Höhe der Belastung

12.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der epidemiologischen Studien

Generell ist zu bemerken, daß die retrospektiven Studien keine exakten Daten oder Messungen über die tatsächliche Formaldehyd-

Exposition und ihre Dauer enthalten. Die Zahl der analysierten Todesfälle mit einer Expositionsdauer unter 5 Jahren ist relativ hoch. „Confounding factors" (= Vermengungsfaktoren), wie Rauchen oder Exposition gegenüber weiteren chemischen Substanzen, sind kaum berücksichtigt.

Die Ergebnisse der dargestellten Mortalitätsstudien zusammengefaßt besagen, daß bei etwa 2 500 in Hinblick auf die Todesursache analysierten Todesfällen von Männern, die beruflich Formaldehyd-exponiert waren, ein Zusammenhang zu einer erhöhten Rate an Krebstoten auch unter besonderer Berücksichtigung des Nasen- und des Lungenkrebses nicht feststellbar war. Lediglich eine Assoziation mit Hautkrebs wurde bei den Leicheneinbalsamierern (Walrath a. Fraumeni, 1982) gefunden. In derselben Arbeit waren in einer Untergruppe die Todesursachen durch Nieren- und Hirnkrebs (einschließlich Krebs des gesamten zentralen Nervensystems) erhöht. Die Konzentration am Arbeitsplatz betrug für diese exponierten Arbeiter 0,2 bis 5 ppm, bei einer Latenzzeit zwischen 1 und 50 Jahren. Die Bedeutung der Befunde ist offen, weil diese Berufsgruppen verschiedenen toxischen Chemikalien ausgesetzt waren und durch die starke Untergliederung die Gefahr statistischer Artefakte groß ist.

In keinem Fall wurde Nasenkrebs als Todesursache innerhalb der Studien genannt. Die bekanntgewordenen Nasenkrebstodesfälle bei Patienten, die vorher Formaldehyd-exponiert waren, werden als Einzelfallbefunde betrachtet (Marsh, 1982; Halperin et al., 1983). An Umfang und Beobachtungszeitraum größere Studien sind von Wong (1982), Marsh (1982) und Levine et al. (1983) geplant.

Aus den Ergebnissen der bisher vorliegenden Untersuchungen hat sich keine positive Beziehung zwischen Formaldehyd-Einwirkung und Tumorentstehung ergeben. Bekanntermaßen heißt das jedoch nicht, daß eine solche Assoziation nicht doch bestehen könnte.

12.5 Beurteilung des Krebsrisikos beim Menschen

Zur Beurteilung des Krebsrisikos durch Formaldehyd beim Menschen müssen grundsätzlich alle vorhandenen Daten über diesen Stoff herangezogen werden: Tierexperimentelle Daten zu Kanzerogenität, Toxizität, Metabolismus und Pharmakokinetik, Mutagenitätsstudien, epidemiologische Evidenz. Dabei sind spezielle Stoffeigenschaften bei der Interaktion mit biologischem Material über den gesamten Expositionsbereich zu berücksichtigen.

Bisher verfügbare Ergebnisse epidemiologischer Studien analysieren etwa 2 500 Todesfälle Formaldehyd-exponierter Männer. Nasenkrebs wurde nicht als Todesursache genannt. Ein Zusammenhang zwischen Formaldehyd-Exposition mit anderen Krebsarten, auch mit Lungenkrebs, ist in diesen Studien nicht belegt. Bei der großen Verbreitung, der teilweise hohen Exposition der untersuchten Berufsgruppen und der langen Erfahrung mit der Anwendung von Formaldehyd wäre zu erwarten, daß sich ein bedeutsames, zusätzliches Krebsrisiko beim Menschen auch empirisch finden ließe. Die epidemiologischen Studien haben keinen Hinweis auf eine kanzerogene Wirkung beim Menschen erbracht. Andererseits können diese Studien einen Verdacht nicht ausräumen.

Anhand von tierexperimentellen Studien wird ein Krebsrisiko für den Menschen diskutiert. Die Annahme eines Krebsrisikos stützt sich vor allem auf Inhalationsversuche an der Ratte sowie auf Befunde zur Mutagenität.

— Formaldehyd hat in Inhalationsversuchen bei der Ratte eine hohe Rate von Plattenepithelkarzinomen der Nasenhöhlen bei

14,3 ppm hervorgerufen. Trotz der bereits vorher diskutierten eingeschränkten Eignung dieser Studie sind die beobachteten Nasenhöhlentumoren nicht zu vernachlässigen, da derartige Tumoren spontan nur selten auftreten. Bei 5,6 ppm wurden 2 Tumoren bei 240 Tieren beobachtet. Es läßt sich jedoch nicht ausschließen, daß bei Wahl eines anderen Dosierungsmusters der Nachweis von Tumoren gelingen könnte. In der Studie an der Maus zeigten sich präkanzeröse Veränderungen bei kaum erhöhter Tumorrate; beim Hamster wurden keine Tumoren beobachtet.

— Formaldehyd wirkt in In-vitro-Versuchen mutagen. Es bindet an Makromoleküle, z.B. Protein, RNA und DNA; in vivo bindet es in den möglichen Zielzellen, nämlich in den Schleimhautzellen der Nasenhöhle der Ratte, an die DNA. DNA-Interaktionen und DNA-Reparatur werden mit einer empfindlichen Nachweismethode (UDS) an Schleimhautepithelzellen des Trachealtraktes in vivo und in vitro nicht induziert.

— Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, daß angesichts der diskutierten Genotoxizität nicht auszuschließen ist, daß durch Formaldehyd mutierte Zellen sich durch den promovierenden Einfluß der Zellproliferation als Tumor manifestieren können.

Gegen die Eignung der durchgeführten Tierversuche und die Annahme einer krebserzeugenden Wirkung beim Menschen sprechen jedoch folgende entscheidende Befunde:

— Nur bei solchen Formaldehyd-Konzentrationen, die zell- und gewebsschädigend wirken und die zu einem drastischen Anstieg der Zellteilungsrate führten, trat Nasenkrebs auf. Die bei Zufuhr von Formaldehyd für die Ratten gerade noch verträgliche Menge war im Versuch überschritten. Bei der Exposition mit 14,3 ppm und 5,6 ppm trug die Mehrzahl der vorzeitig verstorbenen Tiere keinen Nasentumor. Die wesentlichen toxischen Reaktionen traten innerhalb der ersten 12 Versuchsmonate auf. Exzessive Akkumulation von Keratin und entzündlichen Exsudaten führten unabhängig vom Vorhandensein von Tumoren zu schwerer Dyspnoe und Tod der Tiere.

  Die sprunghaft zunehmende Inzidenz massiver toxischer Effekte zwischen den einzelnen Dosen und der steile Anstieg der Tumorinzidenz zwischen der mittleren und hohen Dosis weisen auf eine sehr steile Dosis-Wirkungsbeziehung des Formaldehyd hin. Daraus folgt, daß die oberste Dosierung, auf der sich allein die Aussage tierexperimenteller Kanzerogenität gründet, zu hoch liegt. Sie hat aufgrund der akut und chronisch toxischen Wirkung von Formaldehyd zu einer erhöhten Sterblichkeit auch bei den Tieren geführt, bei denen kein Tumor aufgetreten ist. Weiterhin folgt daraus, daß die Abstände zwischen den einzelnen gewählten Dosierungen zu groß sind. Somit entspricht das Dosierungsmuster nicht den allgemein anerkannten wissenschaftlichen Anforderungen.

— Die beobachteten Tumoren treten ausschließlich am Applikationsort in dem vorher durch hohe Formaldehyd-Konzentrationen geschädigten Gewebe (Ulzera) auf. Die schon bei niedrigen Formaldehyd-Konzentrationen unterhalb der Ulzerationsschwelle beobachteten gutartigen polypoiden Adenome traten auch in allen anderen Dosisgruppen auf. Ihre Anzahl ist im Vergleich zur mitlaufenden Kontrolle dosisunabhängig erhöht, jedoch liegt ihre Häufigkeit im Bereich historischer Kontrollen.

— Eine erhöhte Zellproliferation geht einher mit dem vermehrten Auftreten von DNA-Einzelsträngen. Da nur DNA-Einzelstränge durch Formaldehyd verändert werden können, wäre eine genotoxische Wirkung in vivo nur unter Bedingungen erhöhter Zellproliferation, also nach dem Auslösen chronischer Zytotoxizität und Gewebstoxizität verstärkt möglich.

— Eine lokale genotoxische Wirkung ist nicht nachgewiesen bzw. ungeklärt.

— Bei der Bewertung der Langzeitversuche mit Formaldehyd, die zu Nasentumoren geführt haben, ist festzustellen, daß es durch anatomisch-physiologische Besonderheiten zu einer extremen Belastung der Rattennasenschleimhaut kommt, wie sie bei anderen Nagetierspezies bei vergleichbarer (Maus) oder sogar höherer Exposition (Hamster) weniger oder gar nicht auftritt. Ein systemischer Effekt ist nicht anzunehmen, es liegt ein Reaktionsort besonderer Empfindlichkeit vor.

Die Ergebnisse der Rattenversuche können nicht auf den Hamster übertragen werden. Die Interpretation der Befunde an der Maus ist umstritten. Eine unmittelbare Übertragung der Ergebnisse der Rattenversuche auf den Menschen ist nicht möglich.

Gegen die Annahme, daß niedrige, d.h. nicht zu chronischen Entzündungen führende, Formaldehyd-Konzentrationen beim Menschen die Tumorhäufigkeit erhöhen, spricht zusätzlich folgendes:

- endogene Bildung von Formaldehyd;
- schnelle Metabolisierung;
- eine systemisch-genotoxische Wirkung von Formaldehyd ist trotz der In-vitro-Befunde beim Säuger in vivo nicht belegt und nicht zu erwarten;
- eine direkte Bindung an DNA, wie sie für genotoxische Stoffe charakteristisch ist, kann in den hier zur Diskussion stehenden Konzentrationsbereichen nicht angenommen werden;
- Regression der nach chronischer Formaldehyd-Exposition beobachteten pathologischen Veränderungen (Rhinitis, Metaplasien).

Zusammenfassend ist nach gegenwärtigem Erkenntnisstand festzustellen:

— alle bisher mit Formaldehyd-Exposition durchgeführten Tierversuche sind nach Anlage, Durchführung oder Ergebnis nicht geeignet, die Annahme einer Kanzerogenität beim Menschen zu begründen;

— die vorliegenden epidemiologischen Studien geben keinen Hinweis auf eine erhöhte Gesamttumorrate oder auf eine Erhöhung der Rate einzelner Tumorarten bei Formaldehyd-exponierten Menschen;

— nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens bestehen auch keine sonstigen hinreichenden Anhaltspunkte, daß Formaldehyd beim Menschen Krebs erzeugt;

— da nicht alle Verdachtsmomente ausgeschlossen werden können, bleibt ein Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential bestehen;

— das muß Anlaß zum Handeln geben. Darum sollte alles getan werden, um die Exposition des Menschen so niedrig wie möglich zu halten.

12.6 Einstufung und Kennzeichnung nach dem Chemikaliengesetz

12.6.1 Einstufung als „krebserzeugend"

Die Ermächtigungsgrundlage für die Bundesregierung, durch Rechtsverordnung Formaldehyd als „krebserzeugend" einzustufen, ist § 13 Abs. 3 des Chemikaliengesetzes — ChemG —. Daneben kann nach § 13 Abs. 1 Satz 2 ChemG eine Verpflichtung des Herstellers oder Einführers zu einer entsprechenden Kennzeichnung schon vor Erlaß einer solchen Verordnung bestehen.

Voraussetzung ist nach beiden Bestimmungen, daß Formaldehyd als „krebserzeugend" im Sinne von § 3 Buchst. k ChemG zu beurteilen ist. In der „Verordnung über die Gefährlichkeitsmerkmale von Stoffen und Zubereitungen nach dem Chemikaliengesetz (ChemG Gefährlichkeitsmerkmale-V)" vom 18.12.1981 ist „krebserzeugend" in § 1 Abs. 1 Nr. 11 wie folgt definiert:

> *„Stoffe und Zubereitungen sind*
> krebserzeugend im Sinne des § 3 Nr. 3 Buchst. k des Gesetzes, wenn sie infolge von Einatmen, Verschlucken oder Hautresorption beim Menschen Krebs verursachen oder die Krebsfähigkeit erhöhen können. Dies ist der Fall, wenn
>
> a) eindeutige epidemiologische Befunde vorliegen,
>
> b) sie die Häufigkeit bösartiger Geschwülste in einem nach geeigneten Methoden durchgeführten Tierversuch bei Zufuhr der gerade noch verträglichen Menge über die Atemwege, in den Magen oder über die Haut erhöhen und sich in geeigneten Kurzzeittesten Anhaltspunkte für eine krebserzeugende oder erbgutverändernde Eigenschaft ergeben haben oder
>
> c) sie die Häufigkeit bösartiger Geschwülste in einem nach geeigneten Methoden durchgeführten Tierversuch an einem Säugetier bei Zufuhr über die Atemwege, in den Magen oder über die Haut erhöhen, wobei die zugeführten Mengen unter Berücksichtigung eines ausreichenden Sicherheitsfaktors der menschlichen Exposition vergleichbar sind;"

Nach dem Ergebnis der wissenschaftlichen Beurteilung des Krebsrisikos unter Nr. 12.5 kommt nach diesen Vorschriften eine Einstufung und eine dementsprechende Kennzeichnung von Formaldehyd als „krebserzeugend" nicht in Betracht.

Die Voraussetzungen der in dieser Bestimmung in Satz 2 unter Buchst. a) bis c) festgelegten Definition sind nicht gegeben.

zu a): Nach den Ergebnissen der unter 12.3 und 12.4 dargelegten Auswertung der epidemiologischen Befunde hat sich keine positive Beziehung zwischen der Formaldehyd-Einwirkung und der Tumorentstehung ergeben. Da somit keine „eindeutigen epidemiologischen Befunde vorliegen", sind die Voraussetzungen für eine Einstufung nach § 1 Nr. 11 Buchst. a) der Gefährlichkeitsmerkmaleverordnung nicht erfüllt.

zu b) und c): Nach beiden Regelungen kann sich die Annahme einer krebserzeugenden Wirkung nur auf „nach geeigneten Methoden durchgeführte Tierversuche" stützen. Nach dem Ergebnis der toxikologischen Prüfung ist der hier entscheidungserhebliche Langzeittierversuch an der Ratte keine „geeignete Methode" im Sinne dieser Vorschriften.

Die Anforderungen an solche Versuche sind oben unter 12 eingehend dargelegt. Die Analyse der Tierstudien unter 12.1

hat gezeigt, daß die Anlage und Durchführung der Rattenstudie nicht diesem gegenwärtigen Stand der wissenschaftlichen Erkenntnisse entspricht. Das Dosierungsmuster wurde nicht der ansteigenden Dosiswirkungsbeziehung angepaßt. Die Abstände zwischen den einzelnen gewählten Dosierungen waren zu groß, was durch geeignete Vorstudien hätte vermieden werden können. Insbesondere lag die höchste Dosis, auf die sich allein der Verdacht einer kanzerogenen Wirkung gründen könnte, über den Konzentrationen, die nach allgemein anerkannten wissenschaftlichen Anforderungen für entsprechende Versuche als Höchstdosis empfohlen wurden (vgl. die Ausführungen unter 12.1).

Die Überdosierung von Formaldehyd hat als Fehler in der Anlage einer Rattenstudie besonderes Gewicht. Wie unter 12.2 ausgeführt wurde, wird unter Formaldehyd-Einwirkung die Nasenschleimhaut der Ratte im Gegensatz zu anderen Tierspezies besonders exponiert. Aufgrund des Atemminutenvolumens und der Oberfläche der Nasenhöhle wurde für die Ratte bei gleicher Konzentration von Formaldehyd in der Atemluft eine doppelt so große Exposition der Nasenschleimhaut wie bei der Maus errechnet. Da aber die Exposition der Nasenschleimhaut eine besondere Bedeutung für die Ätiologie der Tumoren hat, führt die fehlerhafte Überdosierung zumindest zu einer erheblichen Beeinträchtigung der Aussagekraft der Rattenstudie. Diese Studie kann nach alledem nicht als ein „nach geeigneten Methoden durchgeführter Tierversuch" angesehen werden, da der Verordnungsgeber durch diese Voraussetzung gewährleisten wollte, daß die Ergebnisse der Tierversuche eine geeignete Beurteilung für das kanzerogene Risiko beim Menschen ermöglichen.

Der Langzeitversuch an der Ratte kann daher nicht als hinreichender Anhaltspunkt für eine Einstufung von Formaldehyd als „krebserzeugend" angesehen werden.

Ergebnis:

Die Voraussetzungen der Gefährlichkeitsmerkmaleverordnung nach § 1 Nr. 11 a) bis c) sind nicht gegeben. Die Einstufung von Formaldehyd als krebserzeugend durch eine Rechtsverordnung nach § 13 Abs. 3 ChemG kann daher z.Z. nicht empfohlen werden. Auch eine entsprechende Kennzeichnungspflicht nach § 13 Abs. 1 Satz 2 ChemG besteht nach unserer Auffassung nicht.

12.6.2 Einstufung und Kennzeichnung des verbleibenden Risikos

Wie unter 12.5 bereits ausgeführt wurde, können nicht alle Verdachtsmomente für ein kanzerogenes Risiko mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Um ein Risiko dieser Art zu kennzeichnen und einzustufen, sieht der Anhang 6 Abschnitt II D der EG-Richtlinie 83/467/EWG vom 29.7.1983 folgende Kategorie 3 vor:

Stoffe, die wegen möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen zur Besorgnis Anlaß geben, über die jedoch nicht genügend Informationen für eine befriedigende Beurteilung vorliegen. Aus geeigneten Tierversuchen liegen einige Anhaltspunkte vor, die jedoch nicht ausreichen, um den Stoff in Kategorie 2 einzustufen.

Als Kennzeichnung ist vorgesehen:

R 40: „irreversibler Schaden möglich"

Eine vergleichbare Regelung findet sich im Entwurf einer Gefahrstoff-Verordnung nach dem Chemikaliengesetz.

Durch diese Kategorie soll eine besondere Einstufung unterhalb der Kategorie „krebserzeugend" geschaffen werden. Die Voraussetzung dieser Bestimmung wird man trotz der Bedenken gegen die Eignung der Rattenstudie als gegeben ansehen müssen, zumal die Frage der lokalen genotoxischen Wirkung als ungeklärt angesehen wird.

Eine dieses Risiko beschreibende Kennzeichnung könnte zu der gewünschten Verminderung der Exposition des Menschen mit diesem Stoff beitragen.

13. Nationale und internationale Regelungen zur Vorsorge gegen gesundheitliche Risiken durch Formaldehyd

Grenz- bzw. Richtwerte für die Belastung durch Formaldehyd bestehen für die Bereiche Arbeitsplatz, Außenluft und Innenraum. Darüber hinaus sind Emissionsgrenzwerte für stationäre Anlagen und produktbezogene Regelungen festgelgt. Eine Übersicht über den Stand geltender nationaler und internationaler Regelungen enthält Tabelle 13-1.

13.1 Emissionsbegrenzung für stationäre Anlagen in der Bundesrepblik Deutschland

Emissionsbegrenzungen für stationäre Anlagen bestehen in der Bundesrepublik Deutschland für die nach der vierten Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (4. BImSchV) genehmigungsbedürftigen Anlagen. Die Anlagen sind so zu errichten, daß Vorsorge gegen schädliche Umwelteinwirkungen getroffen wird, insbesondere durch die dem Stand der Technik entsprechenden Maßnahmen zur Emissionsbegrenzung. Die Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) konkretisiert den Stand der Technik sowohl branchen- als auch stoffbezogen. Kap. 5.2.1 enthält dazu eine detaillierte Beschreibung.

Tabelle 13-1: Regelungen und Empfehlungen zur Begrenzung der Belastung durch Formaldehyd in einigen Staaten (1,2 mg/m³ ≙ 1 ppm)

Staat	Grenzwerte am Arbeitsplatz mg/m³	Emissionsbegrenzung für stationäre Anlagen mg/m³	Immissionsbegrenzung Außenluft mg/m³	Immissionsbegrenzung Innenraum mg/m³	Produktbezogene Regelungen
Australien	3				
Belgien	3				Spanplattenklassifizierung
Bulgarien		1			
Bundesrepublik Deutschland	1,2	20 in besonderen Fällen Ausnahmen	MIK_D : 0,03 MIK_K : 0,07 In NW: 0,05 als 95-Perzentil	0,12 (empfohlen)	„Spanplattenrichtlinie" für d. Baubereich DIN-Norm für UF-Ortschaum Kosmetik-VO
Dänemark	1,2			0,148	
DDR	2		MIK_D : 0,012 MIK_K : 0,035		
Finnland	1,2			0,15	
Italien	1,2			0,12 (empfohlen)	
Japan	2,5				Verbot als Additiv zur Behandlung und Verpackung von Lebensmitteln, Klassifizierung als gefährliche Substanz in Textilien und Begrenzung auf 75 ppm, Verbot in Farben, Emissionsbegrenzung in Spanplatten (5 mg/l), Begrenzung in Tapeten und Klebemitteln
Frankreich	3				
Großbritannien	2,5				
Kanada				0,12	Verbot der UF-Schaumisolierung
Niederlande	1,2			0,12	
Schweden	1 (0,6 für neue Anlagen)			0,12 - 0,5	
Schweiz	1,2				
UdSSR	0,5				
USA	3		0,13	0,6 Minnesota 0,5 Wisconsin	Verbot von UF-Schaumisolierung in einigen Bundesstaaten der USA

Formaldehyd — Gem. Bericht von BGA/UBA/BAU (1984)

13.2 Immissionsgrenzwerte für die Atmosphäre (Außenluft) und für Innenräume

Für die Atmosphäre (Außenluft) bestehen keine generell gültigen Grenzwerte für die Immissionsbelastung. Zum Teil wird ein auf das 95-Perzentil bezogener Wert von 0,05 mg/m³ (= 50μg/m³) herangezogen. Daneben werden in der Richtlinie des Vereins Deutscher Ingenieure VDI 2306 vom März 1966 „Maximale Immissionskonzentrationen" (MIK) für die Lang- und Kurzzeitwirkung angegeben. Die Definition und Anwendbarkeit dieser Werte wird in Kap. 5.1.2 ausgeführt.

Zur Begrenzung der maximal zulässigen Konzentration in Innenräumen hat das Bundesgesundheitsamt, Berlin, im Jahre 1977 einen Grenzwert für Formaldehyd von 0,1 ppm (entsprechend 0,12 mg/m³) empfohlen (s. Angang: Grenzwertbestimmung für Formaldehyd in der Innenraumluft sowie Kap. 5.3).

13.3 Grenzwerte am Arbeitsplatz

Die Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft hat für Formaldehyd seit 1971 eine „Maximale Arbeitsplatzkonzentration" (MAK) von 1 ppm (≙ 1,2 mg/m³) festgelegt. Dieser Wert liegt oberhalb der von vielen Personen angegebenen Formaldehyd-Geruchs- und auch Irritationsschwelle an Auge und sonstigen Schleimhäuten (zwischen etwa 0,05 und 1 ppm; vergl. Begründungen zu MAK-Werten (DFG, 1984)). Darüber hinaus wurde Formaldehyd im Jahr 1979 in die Liste der Stoffe mit begründetem Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential eingereiht (III B der MAK-Werte-Liste). Seit 1983 gilt eine Expositionsspitzenbegrenzung auf maximal 2 ppm für höchstens 8 mal je 5 Minuten pro Schicht. Der MAK-Wert von 1 ppm wurde bisher beibehalten (DFG, 1984).

Für den Umgang mit Formaldehyd am Arbeitsplatz gelten die Vorschriften der Verordnung über gefährliche Arbeitsstoffe (ArbStoffV) in der Fassung vom 11.2.1982. Sie sind zu befolgen unabhängig davon, ob Formaldehyd als Einsatzstoff, Hilfsstoff, Zwischenprodukt oder Endprodukt vorkommt oder erst während des Betriebsablaufs, z.B. durch ungewollte oder unerwünschte Nebenreaktionen, wie Pyrolyse oder Hydrolyse, gebildet wird. Darunter fällt auch die Be- und Verarbeitung von Erzeugnissen, z.B. Spanplatten, wenn hier Formaldehyd freigesetzt wird.

Zur Minderung der Belastung am Arbeitsplatz sind an erster Stelle technische Schutzmaßnahmen, z.B. Absaugung, Lüftung, zu nennen sowie die regelmäßige Überwachung der Einhaltung der maximalen Arbeitsplatzkonzentration. Hinzu kommen Maßnahmen in bezug auf die Arbeitsplatzhygiene sowie Beschäftigungsbeschränkungen für Jugendliche und werdende und stillende Mütter. Besondere Hinweise über den Umgang mit Formaldehyd enthält ein Merkblatt der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie (ZH 1/315).

In der ArbStoffV wird Formaldehyd in der Liste der kennzeichnungspflichtigen gefährlichen Stoffe aufgeführt. Demnach und gemäß der entsprechenden dritten Anpassungsrichtlinie 81/957/EWG sind 5 bis 30 prozentige wäßrige Formaldehyd-Lösungen mit dem Gefahrensymbol „Andreaskreuz" und der Gefahrenbezeichnung „reizend" zu kennzeichnen. Als besondere Gefahren sind anzugeben „reizt die Augen und die Atmungsorgane" und „Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich". Wäßrige Formaldehyd-Lösungen mit mehr als 30 Gewichtsprozenten sind als „giftig" zu kennzeichnen. Als besonde-

re Gefahren sind anzugeben: „giftig beim Einatmen, Verschlucken oder Berühren mit der Haut" sowie „Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich". Darüber hinaus sind bei der Kennzeichnung bestimmte Sicherheitsratschläge anzugeben.

Bestimmte Zubereitungen (Anstrichmittel, Klebstoffe, Abbeizmittel, Oberflächenschutzmittel u.a.) müssen nach Anhang I Nr. 2.2 ArbStoffV in Abhängigkeit von Gehalt an Formaldehyd gekennzeichnet werden.

13.4 Begrenzung in Gewässern

Aldehyde sind in § 19g des Wasserhaushaltsgesetzes als wassergefährdende Stoffe aufgeführt und bei der Bewertung ihres Wassergefährdungspotentials in die Wassergefährdungsklasse 2 (WGK 2) eingestuft worden. Die Stoffe sind somit „geeignet, nachhaltig die physikalische, chemische oder biologische Beschaffenheit des Wassers nachteilig zu verändern". Daraus folgt für den Umgang mit diesen Stoffen, d.h. für den Bereich **Lagerung, Umschlag und Transport von Aldehyden**, daß entsprechende Anlagen so beschaffen sein müssen, betrieben und unterhalten werden, „daß eine Verunreinigung der Gewässer oder eine sonstige nachteilige Veränderung ihrer Eigenschaften nicht zu besorgen ist".

Wenn **Aldehyde in Abwässern** enthalten sind, gelten die Bestimmungen des § 7a des Wasserhaushaltsgesetzes: „Eine Erlaubnis für das Einleiten von Abwasser in Gewässer darf nur erteilt werden, wenn Menge und Schädlichkeit des Abwassers so gering gehalten werden, wie dies bei Anwendung der jeweils in Betracht kommenden Verfahren nach den allgemein anerkannten Regeln der Technik möglich ist." Da Aldehyde in geringen Konzentrationen als biologisch abbaubar gelten, wird ihre Elimination in biologischen Kläranlagen zusammen mit der übrigen organischen Verschmutzung bewertet und kontrolliert. In höherer Konzentration können Aldehyde auf Grund ihrer bakterienabtötenden Wirkung die biologische Reinigung beeinträchtigen oder gefährden.

13.5 Produktbezogene Regelungen

Durch produktbezogene Regelungen sollen diffuse Emissionsquellen möglichst vermieden werden. Dafür bestehen prinzipiell zwei Eingriffsmöglichkeiten:

— Anforderungen an Art und Umfang der Inhaltsstoffe

— Beschränkungen der Verwendung oder des Inverkehrbringens.

Beide Maßnahmen sind sowohl in der Bundesrepublik Deutschland als auch in anderen Staaten bereits für Teilbereiche zur Senkung der Formaldehyd-Belastung in Innenräumen sowie durch Aufnahme über die Haut ergriffen worden (s. Tab. 13-1).

13.5.1 Spanplatten

Der Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen (ETB) hat eine „Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft" einschließlich der „Richtlinie über die Klassifizierung

von Spanplatten bezüglich der Formaldehydabgabe" ausgearbeitet (ETB, 1980). Die Richtlinie schreibt vor, daß alle Spanplatten, die im Baubereich verwendet werden sollen, hinsichtlich ihrer Emissionsklasse klassifiziert, gekennzeichnet und amtlich überwacht werden müssen. In einem Prüfraum, in dem sich ausschließlich die zu prüfende Spanplatte befindet, dürfen dabei unter festgelegten Bedingungen die folgenden Formaldehyd-Konzentrationen nicht überschritten werden (Menzel, Marutzky und Mehlhorn, 1981):

Emissionsklasse 1	(E 1)	höchstens 0,1 ppm
Emissionsklasse 2	(E 2)	höchstens 1,0 ppm
Emissionsklasse 3	(E 3)	höchstens 2,3 ppm

Prüfbedingungen:

Prüfraum (gasdicht) mit einem Luftvolumen von	etwa 40 m^3
Raumtemperatur	$23^0 \pm 1^0$ C
relative Luftfeuchtigkeit im Prüfraum	45 % ± 3 %
Luftwechsel	1 Wechsel/Stunde
Raumbeladung	1 m^2 Plattenoberfläche/m^3 Luftvolumen
Einbau der Platten	allseitig gleichmäßig raumluftumspült

Diese Richtlinie wurde von den einzelnen Bundesländern in das Baurecht übernommen.

Hinsichtlich der Verwendung der Spanplatten im Möbelbau und im Heimwerkerbereich bestehen behördlicherseits keine Vorschriften.

13.5.2 Kosmetika

In der „Verordnung über kosmetische Mittel" (Kosmetik-Verordnung) vom 16. Dezember 1977 (BGBl 1977, S. 2589) wird Formaldehyd unter den eingeschränkt zugelassenen Stoffen aufgeführt. Demnach darf Formaldehyd bei dem gewerbsmäßigen Herstellen oder Behandeln von kosmetischen Mitteln nur unter bestimmten Beschränkungen verwendet werden. So sind folgende Formaldehyd-Höchstkonzentrationen im Fertigerzeugnis zugelassen:

Nagelhärter	: 5,0 %
Konservierungsstoff	: 0,2 %
Mundpflegemittel	: 0,1 %

Als Konservierungsstoff in Aerosolpackungen ist Formaldehyd verboten. Kosmetische Mittel, denen über 0,05 % Formaldehyd zugesetzt wurde, sind mit dem Warnhinweis „Enthält Formaldehyd" zu etikettieren. Bei Nagelhärtern ist folgender Warnhinweis auf der Etikettierung vorgeschrieben: „Die Nagelhaut mit einem Fettkörper schützen. Enthält x % Formaldehyd".

13.5.3 Schaumkunststoffe

Qualitätsanforderungen an zur Isolierung verwendete Harnstoff-Formaldehydharz(UF)-Ortschäume werden in der DIN-Norm 18 159 festgelegt. Diese Richtlinie wurde von einigen Bundesländern als

Richtlinie für die Bauaufsichtsbehörden eingeführt und enthält u.a. konstruktive Anforderungen an die Bauteile und Angaben zur Begrenzung der Formaldehyd-Abgabe des Ortschaums. Eine Überarbeitung der DIN 18 159 hinsichtlich einer Minderung der Formaldehyd-Abgabe der UF-Ortschäume auf Werte, die eine Innenraumkonzentration unter 0,1 ppm für sich allein, d.h. ohne zusätzliche Formaldehyd-Emittenten gewährleisten sollen, erfolgt zur Zeit.

13.5.4 Migrationsbegrenzungen für Lebensmittelbedarfsgegenstände

Für Polymere und weitere Produkte, die mit Lebensmitteln in Berührung kommen können und aus denen Formaldehyd freigesetzt werden kann, werden vom Bundesgesundheitsamt (Kunststoffe im Lebensmittelverkehr, Carl Heymanns Verlag KG, Köln, Berlin, Bonn, München, 1983) Formaldehyd-Migrationsbegrenzungen empfohlen. Diese Begrenzungen aus Lebensmittelbedarfsgegenständen liegen fast immer in der Größenordnung der Nachweisgrenze der vorgeschriebenen Bestimmungsmethode. Diese niedrige Begrenzung ist nicht aus einer zwingenden gesundheitlichen Notwendigkeit festgelegt worden, sondern aus Vorsorgegründen, weil ein so geringer Formaldehyd-Übergang mit Maßnahmen erreichbar ist, die dem Stand der Technik entsprechen.

Die folgenden Produkte sind in den Empfehlungen aufgeführt: Zellglas, Dispersionen, Silicone, Melaminharz-Preßmassen, Natur- und Synthesekautschuk, Ionenaustauscher, Acetalharze, Papiere, Kartons, Pappen, Koch- und Heißfilterpapiere, Lacke, Kunstdärme und Außenbeschichtungen von Hohlgläsern.

14. Schlußfolgerungen und Empfehlungen

Formaldehyd kommt in vielen Bereichen des täglichen Lebens, am Arbeitsplatz, in medizinischen Einrichtungen und in der Außenluft vor. Formaldehyd ist eine chemisch und biologisch hoch reaktive Substanz. Er reizt die Schleimhäute, ruft Allergien hervor, und der Verdacht auf ein kanzerogenes Potential konnte nicht ausgeräumt werden. Aufgrund der genannten Gefährdungen ist die Belastung in allen Bereichen vorsorglich so gering wie möglich zu halten. Hierzu sind geeignete Vorsorgemaßnahmen zu treffen. Diese Maßnahmen haben das Ziel, die bewußte und unbewußte Verwendung und Exposition zu reduzieren bzw. Emissionen soweit wie möglich zu senken. Bestehende Regelungen sind zu überprüfen und/oder durch neue zu ergänzen. Dies gilt auch für Prozesse, bei denen aufgrund anderer Gefahrenquellen Schutzbestimmungen bereits vorliegen, Formaldehyd jedoch ebenfalls freigesetzt werden kann. Soweit künftige Regelungen den Ersatz von Formaldehyd zur Folge haben, gilt der Grundsatz, daß die Ersatzstoffe ein geringeres gesundheitliches oder ökologisches Risiko haben müssen.

Empfohlene Vorsorgemaßnahmen

1. Kennzeichnung

   Es wird empfohlen, Formaldehyd nach Umsetzung der EG-Richtlinie 83/467/EWG vom 29.7.1983 in nationales Recht als Stoff der Kategorie „3" mit dem Risikosatz R 40 „Irreversibler Schaden möglich" zu kennzeichnen.

2. Außenluft

   — Formaldehyd emittierende Anlagen

   Bei Spanplattenwerken und anderen Betrieben mit Aminoplastverarbeitung führt eine Umstellung auf Bindemittel, die weniger Formaldehyd abgeben, zu einer Verringerung der Emission (s. Empfehlung Innenraum-Spanplatten). In den Formaldehyd emittierenden Betrieben, in deren Nähe Belästigungen oder Spitzenbelastungen auftreten, sollten abgasseitig zusätzliche Emissionsminderungsmaßnahmen zum Einsatz kommen. Als Orientierung für Belastungsgrenzen in der Atmosphäre sollten ein Langzeitwert von 30 $\mu g/m^3$ und ein Kurzzeitwert von 70 $\mu g/m^3$ angesehen werden (s. Kap. 5.1.2). Die Einführung einer generellen Immissionsbegrenzung soll geprüft werden.

   — Kraftfahrzeugverkehr

   Die zukünftig zur Reduzierung anderer gasförmiger Schadstoffe verwendeten Abgaskatalysatoren werden die Formaldehydkonzentrationen drastisch vermindern, so daß auch aus diesem Grund die schnelle Einführung der US-Abgasgrenzwerte für PKW und leichte Nutzfahrzeuge dringend geboten ist.

3. Arbeitsplätze

   Über die in der geltenden Arbeitsstoffverordnung bereits enthaltenen Vorschriften (insbesondere sicherheitstechnische, organisatorische und hygienische Maßnahmen, sowie Beschäftigungsbeschränkungen) hinaus werden folgende zusätzliche Schutzmaßnahmen empfohlen:

   — Einsatz weniger gefährlicher Stoffe;

   — meßtechnische Überwachung am Arbeitsplatz: es wird zudem empfohlen, neben den bereits bekannten diskontinuierlichen Verfahren solche zu entwickeln, die geeignet sind, die kumulative Belastung am Arbeitsplatz zu erfassen und gleichzeitig das Erkennen von Spitzenkonzentrationen zu ermöglichen;

   — möglichst weitgehende Unterschreitung geltender Grenzwerte durch sicherheitstechnische Maßnahmen;

   — gesundheitliche Überwachung der Arbeitnehmer in regelmäßigen Abständen;

   — Erarbeitung weiterer spezieller Umgangsvorschriften für Industriebereiche mit erhöhtem Expositionsrisiko gegenüber Formaldehyd (z.B. Gießereien);

   — wissenschaftliche Überprüfung des MAK-Wertes.

4. Innenräume

   — Es ist sicherzustellen, daß eine Konzentration von 0,1 ppm auch bei ungünstigen Bedingungen nicht überschritten wird. Dabei ist zu berücksichtigen, daß verschiedene Erzeugnisse gleichzeitig zur Gesamtbelastung in Innenräumen beitragen können. Dazu gehören neben bauseitig verwendeten Materialien (Spanplatten, Ortschäume) auch Erzeugnisse, die zu einer

dauerhaften Verwendung in Aufenthaltsräumen bestimmt sind (vor allem Spanplatten und verwandte Produkte, Möbel, Parkettversiegelungen, Tapeten, Kleber, Lacke, verschiedene Heimwerkerprodukte, Teppiche, Gardinen). Dies bedeutet, daß die einzelne Produktgruppe nur einen Teil des Gesamtwertes in Anspruch nehmen darf. Geeignete Prüfbedingungen sind unter Berücksichtigung des Gesundheits- und Umweltschutzes zu erarbeiten, so daß für jede Produktgruppe ein entsprechender Emissionswert festgelegt werden kann.

— Insbesondere können unbeschichtete Spanplatten, als wesentliche Emittenten, bereits heute so hergestellt werden, daß 0,05 ppm unter den vorgeschriebenen Prüfbedingungen eingehalten werden. Es wird empfohlen, daß Formaldehyd-emittierende Spanplatten und verwandte Produkte sowie die daraus hergestellten Möbel und andere Gegenstände zum Zwekke des Einsatzes im Innenraum nur noch dann in Verkehr gebracht werden, wenn sie dieser Expositionsqualität entsprechen. Produkte, die diese Merkmale nicht erfüllen, sind als „für Innenräume nicht geeignet" zu kennzeichnen. Es ist umgehend zu klären, welche Stoffe aus Isocyanaten und Phenoplasten und anderen Ersatzstoffen emittiert werden können und welche toxischen Eigenschaften sie besitzen. Als kurzfristig zu realisierende Maßnahme wird die Beschränkung des Inverkehrbringens aller Spanplatten und daraus hergestellter Erzeugnisse der Emissionsklasse E 2 und schlechter empfohlen.

— Es wird empfohlen, Ortschäume im Bauwesen nur dann zu verwenden, wenn bei bestimmungsgemäßem oder vorhersehbarem Gebrauch sichergestellt ist, daß die Gesamtformaldehydbelastung im Innenraum die Konzentration von 0,1 ppm auch dann nicht überschreitet, wenn weitere Emittenten vorhanden sind. Alternativen zur Wärmedämmung durch Ortschäume sind vorhanden.

— Schon aus bekannten gesundheitlichen Erwägungen, aber auch im Hinblick auf die erhebliche Formaldehyd-Emission beim Rauchen wird empfohlen, die Belastung durch Aktiv- und Passivrauchen drastisch zu reduzieren. Rauchen in Einrichtungen für Jugendliche, z.B. in Schulen und anderen Ausbildungsstätten, sollte ausgeschlossen werden. Für alle öffentlichen Gebäude sollten geeignete Regelungen getroffen werden, um Passivrauchen zu verhindern.

5. Desinfektions- und Reinigungsmittel

Es ist notwendig, Formaldehyd-haltige Desinfektionsmittel, soweit deren Einsatz durch Gesetze bzw. Verordnungen wie z.B. Bundesseuchengesetz und Tierseuchengesetz geboten ist, auch einzusetzen. Die Praxis ihrer Verwendung in Krankenhäusern, Kindertagesstätten, Schulen, Pflegeheimen, öffentlichen Verkehrsmitteln u.a. ist zu überprüfen.

Es wird empfohlen, die Verwendung Formaldehyd-haltiger Reinigungsmittel, insbesondere im privaten Bereich, auf das absolut notwendige Maß einzuschränken. Zusätzlich ist zu beachten, daß Formaldehyd-haltige Desinfektions- und Reinigungsmittel in Aufenthaltsräumen nur dann angewandt werden, wenn für ausreichende Lüftung gesorgt ist. Die Gebrauchsanleitung sollte einen entsprechenden Hinweis enthalten.

— Inkubatoren
Besonders vordringlich ist das Problem nicht akzeptabler Formaldehyd-Konzentrationen in Inkubatoren. Es wird emp-

fohlen, die bisher zur Desinfektion von Inkubatoren benutzte Formaldehyd-Verdampfung nicht mehr anzuwenden. Die Hersteller von Inkubatoren sind aufgefordert, thermisch desinfizierbare Geräte zu entwickeln.

— Medizinische Geräte
Die durch den Zwang zur Anwendung einer chemischen Desinfektionsmethode bei Inkubatoren auftretenden Probleme sind Anlaß, die Konstruktion medizinisch-technischer Geräte so auszulegen, daß zumindest die Teile, die desinfiziert werden müssen, durch thermische Verfahren desinfiziert bzw. sterilisiert werden können.

— Sonstige Krankenhausdesinfektion
Es wird empfohlen, bei Textilien und Matratzen thermische Desinfektionsverfahren zu verwenden.

6. Arzneimittel

Es wird empfohlen, Konzentrationen von Formaldehyd über 0,05 % zu deklarieren. Für Kosmetika ist dies bereits festgeschrieben. In Absprache mit dem Hersteller wird dieses Verfahren seit ca. 2 Jahren bei der Neuzulassung von äußerlich anzuwendenden Arzneimitteln praktiziert. Zur Zeit erfaßt das BGA im Rahmen des Stufenplans (§ 63 AMG) alle Formaldehyd-haltigen Arzneimittel.

7. Kosmetika

Zusätzlich zur bestehenden Regelung (Deklaration ab 0,05 % und Höchstkonzentration 0,2 %) wird empfohlen, Formaldehyd unabhängig vom Verwendungszweck zu deklarieren und weitere Formaldehyd-haltige Mittel, die zur Verwendung auf der Haut, wie z.B. schweißhemmende Mittel und Hauthärtemittel, in Verkehr gebracht werden, in die Regelungen der Kosmetik-Verordnung einzubeziehen.

8. Bedarfsgegenstände, Textilien und sonstige Produkte, die mit der Haut in Kontakt kommen

— Bedarfsgegenstände
Für Bedarfsgegenstände und sonstige Produkte wird empfohlen, im Sinne der Kosmetik-Verordnung zu verfahren.

— Textilien
Es wird empfohlen, durch geeignete Verfahren sicherzustellen, daß Textilien beim Tragen Formaldehyd nicht freisetzen und nur in sehr geringen Mengen enthalten (diskutiert wird z. Z. ein Wert von 0,05 bis 0,2 %). Es soll sichergestellt werden, daß nur solche Mengen Formaldehyd auf die Haut einwirken, die weder Allergien auslösen noch sie unterhalten können. Anderenfalls sollten sie folgendermaßen gekennzeichnet werden: „Achtung, gibt Formaldehyd ab. Das Kleidungsstück sollte vor dem ersten Tragen gewaschen werden."

Weitere Untersuchungen zur Risikoerfassung

Neben derartigen direkten Vorsorgemaßnahmen erscheint es angebracht, in der Forschung spezielle Untersuchungen weiter zu fördern, zu initiieren und zu koordinieren, um toxische Wirkungen und Wirkungsmechanismen von Formaldehyd und in Frage kommenden Ersatzstoffen abzuklären:

— Weiterentwicklung praktisch anwendbarer Meßverfahren für die kontinuierliche und kumulative Bestimmung von Formaldehyd-Konzentrationen in Innenräumen, am Arbeitsplatz und zur Emissionsüberwachung;

— zusätzliche tierexperimentelle Untersuchungen, um genetische Effekte von Formaldehyd für den Menschen abzuschätzen. Insbesondere ist die Frage einer lokalen genotoxischen Wirkung zu prüfen;

— Durchführung geeigneter Langzeit-Kanzerogenitätsstudien am Tier;

— weitere epidemiologische Untersuchungen mit Formaldehyd-belasteten Personengruppen.

15. Zusammenfassung

Formaldehyd ist ein in der Natur vorkommender und seit der Jahrhundertwende synthetisch hergestellter Stoff. Er ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, reagiert leicht mit anderen Stoffen und zersetzt sich unter Einwirkung ultravioletter Strahlung schnell.

Aufgrund seiner Reaktivität ist er ein vielfach verwendetes Zwischen- und Endprodukt.

Die biologische Reaktivität von Formaldehyd führt zu unerwünschten Wirkungen. Beim Menschen sind Reizungen der Schleimhäute und Allergien belegt.

Unfallbedingte Formaldehyd-Vergiftungen durch orale Aufnahme, zum Teil mit Todesfolgen, sind bekannt geworden.

Schleimhautreizung

Nach Einatmen geringer Mengen Formaldehyd können beim Menschen Befindlichkeitsstörungen auftreten. Mit zunehmender Belastung kommt es rasch zu Reizungen von Augen, Nase und Kehle. Dazu kommen zunehmend Unbehagen und Tränenfluß. Bei chronischer Einwirkung auf die Atemwege gibt es häufig lokale Reizzustände. Selten treten obstruktive Veränderungen mit Beeinträchtigung der Lungenventilation auf.

Allergie

Formaldehyd kann beim Einwirken auf die Haut zu allergischen Kontaktdermatitiden führen. Diese äußern sich in Rötung, Schwellung und kleinen Bläschen, die nach und nach in Knötchen und Schuppung (Ekzem) übergehen. Auch niedrige Konzentrationen Formaldehyd reichen aus, um bei sensibilisierten Personen entsprechende Reaktionen auszulösen bzw. chronisch zu unterhalten. Ein Formaldehydgehalt unterhalb 0,05 % in Mitteln, die mit der Haut direkt in Kontakt kommen, z.B. Kosmetika und Arzneimittel, führt in der Regel auch bei sensibilisierten Personen nicht zu allergischen Reaktionen.

Kanzerogenität

Formaldehyd steht unter dem Verdacht, ein krebserzeugendes Potential zu besitzen.

Im Langzeit-Tierversuch zeigten sich speziesabhängig Reaktionen der Schleimhäute der Atemwege. Bei der Ratte kam es unter lebenslanger Formaldehyd-Gas-Exposition zur Ausbildung von Plattenepithelkrebs in den Nasenhöhlen. Die Dosierungen waren so hoch, daß es zu chronischen Geschwüren (Ulzerationen) der Nasenschleimhaut, zu schwerer Dyspnoe und vorzeitigem Tod von Tieren kam. In der Studie mit Mäusen zeigten sich präkanzeröse Veränderungen bei kaum erhöhter Tumorrate; beim Hamster waren keine Tumoren zu beobachten. Die epidemiologischen Studien haben keinen Hinweis auf eine kanzerogene Wirkung am Menschen erbracht. Andererseits können diese Studien einen Verdacht nicht ausräumen. Zur Beantwortung der Frage, ob Formaldehyd für den Menschen als krebserzeugend anzusehen ist, müssen alle relevanten Informationen herangezogen werden.

Dabei ist nach gegenwärtigem Erkenntnisstand festzustellen:

— Die vorliegenden epidemiologischen Studien geben keinen Hinweis auf eine erhöhte Gesamttumorrate oder auf eine Erhöhung der Rate einzelner Tumorarten bei Formaldehyd-exponierten Menschen.

— Alle bisher mit Formaldehyd-Exposition durchgeführten Tierversuche sind nach Anlage, Durchführung oder Ergebnis nicht geeignet, die Annahme einer Kanzerogenität beim Menschen zu begründen.

— Eine lokale genotoxische Wirkung ist nicht nachgewiesen bzw. ungeklärt.

— Nach dem gegenwärtigen Stand des Wissens bestehen auch keine sonstigen hinreichenden Anhaltspunkte, daß Formaldehyd beim Menschen Krebs erzeugt.

— Da nicht alle Verdachtsmomente ausgeschlossen werden können, bleibt ein Verdacht auf ein krebserzeugendes Potential bestehen.

Da keine geeigneten Tierversuche oder sonstigen ausreichenden Befunde vorliegen, sind die Voraussetzungen für eine Einstufung und Kennzeichnung von Formaldehyd als „krebserzeugend" nach dem Chemikaliengesetz nicht gegeben. Es können jedoch nicht alle Verdachtsmomente ausgeschlossen werden. Daher sollte Formaldehyd, entsprechend der EG-Richtlinie 83/467/EWG vom 29.7.1983 nach Umsetzung in nationales Recht als Stoff der Kategorie „3", mit dem Risikosatz R 40 „Irreversibler Schaden möglich" gekennzeichnet werden.

Die gesundheitliche und ökologische Gesamtbewertung muß Anlaß zum Handeln geben. Es muß alles getan werden, um die Exposition des Menschen so niedrig wie möglich zu halten.

Verwendung

In der Bundesrepublik Deutschland kommen jährlich ca. 500 000 Tonnen Formaldehyd auf den Markt:

— 48 % gehen in die Produktion von Aminoplasten,

— 29 % werden zu chemischen Stoffen weiterverarbeitet,

— 9 % werden zu Polyacetal-Kunststoffen weiterverarbeitet,

— 8 % werden zu Phenoplasten weiterverarbeitet,

— 6 % werden in sonstigen technischen und medizinischen Bereichen verwandt.

Für die Belastung des Menschen ist die Verwendung von Aminoplasten und die Anwendung im technischen und medizinischen Bereich von besonderer Bedeutung:

Die in Aminoplasten überwiegend enthaltenen Harnstoff-Formaldehydharze führen infolge ihrer geringen Stabilität zu einer langjährigen Freisetzung von Formaldehyd. Herausragendes Anwendungsgebiet der Aminoplaste ist die Verleimung von Spanplatten. Weitere Anwendungen sind Ortschäume zur Wärmedämmung sowie Textil- und Papierveredelung.

Als Desinfektions-, Konservierungs- oder Imprägnierungsmittel findet Formaldehyd weite Verbreitung in Arzneimitteln, Kosmetika, sonstigen Produkten des täglichen Bedarfs sowie in Einrichtungs- und Ausstattungsgegenständen. Formaldehyd wird überwiegend in wäßriger Lösung gehandelt.

Belastungsbereiche

Atmosphärische Belastung

Infolge des photochemischen Abbaus natürlich erzeugter organischer Stoffe, wie z.B. Methan, liegt die natürliche Grundbelastung an Formaldehyd in maritimer Reinluft bei etwa 0,0001 ppm*, in kontinentaler Reinluft bei etwa 0,001 ppm*. Für Belastungsgebiete ergeben sich durchschnittliche Konzentrationen von etwa 0,01 ppm*. Spitzenbelastungen überschritten in einzelnen Meßgebieten (Planquadraten) den in Nordrhein-Westfalen geltenden Immissionsgrenzwert von 0,04 ppm (50 μg/m³**). In der Nähe Formaldehyd emittierender Betriebe wurden stark überhöhte Konzentrationen gemessen.

Emissionen

Formaldehyd wird bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsvorgängen, bei seiner Herstellung und Verarbeitung sowie als photochemisches Abbauprodukt organischer Stoffe in die Umgebung abgegeben. Der Kraftfahrzeugverkehr ist die bedeutendste Emissionsquelle für Formaldehyd in der Bundesrepublik Deutschland, die durch den Einsatz von Abgaskatalysatoren auf unter 1/10 gesenkt werden kann. Holzfeuerungen sind an zweiter Stelle zu nennen. Diese Emissionen führen zu einer großräumigen Grundbelastung. Hingegen führen Emissionen aus Formaldehyd verarbeitenden Betrieben zu vergleichweise hohen Spitzenbelastungen und damit zu besonderen Problemen. Natürliche Emissionen haben praktisch keine Bedeutung.

Innenraumbelastungen

Infolge der Verwendung Formaldehyd emittierender Produkte wurden in stark belasteten Innenräumen Konzentrationen ermittelt, die lang anhaltend zwischen 0,1 und 1 ppm lagen und in Einzelfällen sogar 1 ppm überschritten. Die Werte lagen damit deutlich über dem Richtwert für Innenräume von 0,1 ppm.

Ursache für hohe Belastungen von Innenräumen sind:

— ungeeignet oder nicht beschichtete Spanplatten der Emissionsklasse E 2 und schlechter. Die überwiegenden Anwendungsbereiche derartiger Materialien sind Möbel und Heimwerkerprodukte. Im bauaufsichtlich geregelten Bereich ist die Anwendung solcher Materialien bereits heute nicht mehr zulässig,

* 1 ppm = 1,2 mg/m³
** 1000 μg/m³ = 1 mg/m³

— geeignet beschichtete Spanplatten, die durch nachträgliche Bearbeitung keine vollständige Beschichtung mehr aufweisen,

— Spanplatten der Emissionsklasse E 1, wenn bei der praktischen Anwendung ungünstigere Verhältnisse (z.B. verwendete Plattenfläche zu Raumgröße) herrschen als unter den vorgeschriebenen Prüfbedingungen,

— Aminoplast-Ortschäume, die über lange Zeit erhebliche Innenraumbelastungen hervorrufen können. Auch neu entwickelte Verfahren haben bisher nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

Jeder der genannten Emittenten kann bereits für sich allein zu Formaldehyd-Konzentrationen in Innenräumen führen, die oberhalb des Richtwertes liegen. Folgende Produkte können zusätzliche langfristige Belastungen verursachen:

— Aminoplast-Parkettversiegelungen, Kleber, Lacke, Textilien, Tapeten, Teppiche, Gardinen und verschiedene Heimwerkerprodukte.

Für nahezu alle Bereiche sind qualitativ gleichwertige, emissionsarme Produkte, z.T. auf gleicher Stoffbasis, verfügbar.

Krankenhäuser und andere soziale Einrichtungen

Z.B. in Krankenhäusern können Desinfektionsmittel zu erheblichen Belastungen führen. Noch nach Stunden können die Konzentrationen weit über 1 ppm liegen.

Arbeitsplätze

In mehreren Branchen kommen Konzentrationen oberhalb der zulässigen maximalen Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert: 1 ppm) vor. An einigen Arbeitsplätzen in Formaldehyd-verarbeitenden Betrieben wurden in den letzten Jahren Werte über 10 ppm festgestellt.

Weitere Bereiche

Arzneimittel, Kosmetika, Bedarfsgegenstände und sonstige Konsumgüter, die Formaldehyd abgeben, tragen durch Hautkontakt oder Inhalation zur Belastung des Menschen bei.

Empfehlungen

Aufgrund der angeführten Gefährdungen durch Formaldehyd ist die Belastung in allen Bereichen so gering wie möglich zu halten.

Dies hat zur Folge, daß bestehende Regelungen zu überprüfen und/oder zu ergänzen sind.

Zur Senkung von Spitzenbelastungen in der Nähe Formaldehyd emittierender Anlagen sowie von Grundbelastungen in dichtbesiedelten Gebieten werden Vorschläge zur Emissionsminderung gemacht. Die Einführung einer generellen Immisionsbegrenzung soll geprüft werden.

Für eine Verbesserung des Arbeitsschutzes werden die meßtechnische Überwachung der Belastung am Arbeitsplatz, die Entwicklung kontinuierlicher Meßverfahren, die Erarbeitung spezieller Umgangsvorschriften, die gesundheitliche Überwachung der Arbeitnehmer sowie die wissenschaftliche Überprüfung des MAK-Wertes (Maximale Arbeitsplatzkonzentration) empfohlen.

Für Innenräume werden Maßnahmen empfohlen, die sicherstellen sollen, daß die verschiedenen Erzeugnisse, die zur Innenraumbela-

stung beitragen können, in ihrer Gesamtheit nicht zu einer Überschreitung des Richtwertes von 0,1 ppm führen. Das betrifft insbesondere Spanplatten und Ortschäume.

Es wird empfohlen, die Verwendung Formaldehyd-haltiger Reinigungsmittel, insbesondere im privaten Bereich, auf das absolut notwendige Maß einzuschränken.

Um nicht akzeptable Formaldehyd-Konzentrationen in Inkubatoren zu beseitigen, sind die Hersteller aufgefordert, thermisch desinfizierbare Geräte zu entwickeln.

Bei Arzneimitteln, Bedarfsgegenständen und sonstigen Konsumgütern wird vorgeschlagen, entsprechend der für Kosmetika geschaffenen Regelung zu verfahren (Deklaration oberhalb 0,05 %, über 0,2 % in der Regel nicht erlaubt).

Es wird empfohlen, Textilien, sofern sie beim Tragen Formaldehyd freisetzen können, entsprechend zu kennzeichnen.

Im Sinne des vorbeugenden Verbraucherschutzes ist der Ersatz von Formaldehyd anzustreben. Dabei sind nur solche Ersatzstoffe einzusetzen, die ein geringeres Risiko beinhalten.

Es werden Vorschläge zur weiteren Forschung gemacht, um offene Fragen beantworten zu können.

Summary

Formaldehyde is a natural substance that has been produced synthetically since the turn of the century. It is a colourless gas of pungent smell which easily enters into reaction with other substances and quickly decomposes under the influence of ultraviolet radiation.

Owing to its reactivity, it is an intermediate and final product for many uses.

As a result of the biological reactivity of formaldehyde undesired effects may occur. In man, irritation of mucosae and allergies have been documented.

Cases of accidental formaldehyde poisoning due to ingestion, sometimes with a lethal outcome, have become known.

Mucosal irritation

The inhalation of small amounts of formaldehyde may lead to subjectively felt symptoms in man. Increasing exposure will soon result in irritation of eyes, nose and throat associated with increasing discomfort and production of tears. Chronic inhalatory exposure frequently produces conditions of local irritation. Obstructive changes impairing lung ventilation are rare.

Allergy

The action of formaldehyde upon skin may result in allergic contact dermatitis. This will manifest itself by reddening, swelling and small vesicles which gradually convert into nodules and desquamation (eczema). Even low concentrations of formaldehyde suffice to produce corresponding reactions in sensitized persons and maintain these reations as a chronic condition. As a rule, formaldehyde concentrations below 0,05 % in products which come into direct contact with the skin as e. g. cosmetics and medicinal products, will not produce allergic reactions even in sensitized persons.

Carcinogenicity

Formaldehyde is suspected of having a carcinogenic potential.

In chronic animal experiments, species-specific reactions of the mucosae of the respiratory tract were seen. Lifelong exposure to formaldehyde gas resulted in the development of squamous cell carcinoma in the nasal cavities of rats. Dosage was so high that it produced chronic ulceration of the nasal mucosa, severe dyspnea and premature death of animals. A study in mice revealed precancerous changes while the tumour rate was almost unchanged; in hamsters, tumours could not be observed. The epidemiological studies conducted did not produce any indication of carcinogenic effects in man. On the other hand, these studies could not eliminate the suspicion of carcinogenicity. To answer the question whether or not formaldehyde should be considered as carcinogenic for man, all relevant information has to be considered.

Current knowledge can be summarized as follows.

— The available epidemiological studies do not indicate any elevated total tumour rate or any increase of the rate of individual types of tumours in persons exposed to formaldehyde.

— All animal experiments involving formaldehyde exposure which have been conducted so far are not suitable to substantiate the assumption of carcinogenicity in humans on the basis of their design, performance or results.

— Local genotoxic action has not been demonstrated, so it cannot be firmed.

— Judging by the present state of the art, there are no other indications of cancer production in man by formaldehyde.

— Since it is impossible to exclude all suspicious facts, a carcinogenic potential may still be suspected.

The prerequisites for a classification and labelling of formaldehyde as „carcinogenic" under the Chemicals Act have not been met since suitable animal experiments have not been conducted nor are other adequate findings available. It is nevertheless impossible to exclude any suspicion. For the reason, formaldehyde being a substance of Category „3" should be labelled „Possible risk of irreversible effect" (risk phrase R 40) in accordance with Directive 83/467/EEC of 29 July 1983 when the latter has been converted into national law.

The overall evaluation from the angles of health and ecology should give reason to act. Everything possible has to be done to keep exposure as low as possible.

Uses

In the Federal Republic of Germany, an annual amount of ca. 500 000 tons of formaldehyde is marketed of which

— 48 % is used for the production of aminoplastics (carbamides);

— 29 % for onward processing to chemical compounds;

— 9 % for onward processing to polyacetal plastics;

— 8 % for onward processing to phenoplastics and

— 6 % are used for other technical and medical purposes.

The use of carbamides and the use of formaldehyde in the fields of technology and medicine are of particular importance for human exposure.

The low stability of urea formaldehyde resins being the foremost components of carbamides results in the liberation of formaldehyde over many years. Carbamides are primarily used in binding materials for particle boards. Formaldehyde is also used in in-situ foam products for thermal insulation as well as in textile and paper processing.

Formaldehyde is widely used in medicinal products, cosmetics, other products of daily use, furniture and equipment, as a disinfectant, preservative and impregnating agent. Formaldehyde is commercially available mostly in aqueous solutions.

Exposure

Atmospheric exposure

Owing to photochemical decomposition of natural organic substances like methane, the natural background concentration of formaldehyde in pure maritime air is approx. 0.0001 ppm*, in pure continental air approx. 0.001 ppm*. Average concentrations in high exposure areas are about 0.01 ppm*. Peak concentrations have been found to surpass the ambient air standard of 0.04 ppm (50 $\mu g/m^3$**) valid in North Rhine-Westphalia for single measuring areas (grid squares). Concentrations considerably in excess of this value have been measured close to formaldehyde-emitting industrial establishments.

Emissions

Formaldehyde is discharged into the environment as a result of incomplete combustion and in the course of its production and use. It is also a component of photochemical smog (degradation product of organic substances). The most important source of emission in the Federal Republic of Germany is motor traffic. By use of exhaust catalyzers, formaldehyde emission may be reduced to less than 1/10 of its present level. In the second place, wood combustion should be mentioned. The resulting emission will produce background concentrations over large areas while the emission from industrial establishments using formaldehyde leads to comparatively high peak levels and thus to special problems. Natural emissions are without practical importance.

Indoor levels

As a consequence of the use of formaldehyde-emitting products, long-term indoor peak concentrations between 0.1 and 1 ppm, in individual cases even above 1 ppm have been measured. Thus, levels clearly exceeded the guidance value for indoor air of 0.1 ppm.

High indoor levels may be attributed to

— The use of particle boards of „Emission Class" E 2 and below which are improperly laminated or not at all. Such materials are mainly used for furniture and do-it-yourself products. In areas of construction which are subject to official supervision, such materials have been banned from use.

— The use of suitably particle boards whose covering layer has been damaged by subsequent treatment.

— The use of particle boards of „Emission Class" E 1 when they, in practice, are used in such a way that conditions (for example, the relationship of the surface of the boards used to the size of the room) are more unfavorable than conditions prescribed for testing.

— The use of aminoplastic in-situ foam products may produce considerably high indoor levels of formaldehyde over extended periods. Newly developedment methods have been unable so far to yield satisfactory results.

---

* 1 ppm = 1.2 mg/m^3
** 1000 $\mu g/m^3$ = 1 mg/m^3

The single presence of each of the emission sources mentioned may result in indoor formaldehyde levels above the guidance value. In addition, the following products may produce high levels of formaldehyde over extended periods:

Sealing material for parquet floors, adhesives, varnishes and lacquers, textiles, wall-paper, carpets, curtains and a number of do-it-yourself products.

Low emission products of identical quality, in part even based on the same material, are available for almost all of these product classes.

Hospitals and other social institutions

The use of disinfectants in hospitals may result in considerable exposure. Even hours after use, formaldehyde concentrations may be well above 1 ppm.

Working environment

There are several branches of industry where concentrations above the permissible maximal concentration at the workplace (MAK value) of 1 ppm may occur. In recent years, values above 10 ppm have been measured at a number of workplaces in establishments using formaldehyde.

Other fields

By way of skin contact or inhalatory exposure, medicinal products, cosmetics, household products and other consumer goods releasing formaldehyde may contribute to human exposure.

Recommendations

On account of the risks due to formaldehyde, which have been outlined, exposure in all fields should be kept at the lowest possible level.

As a consequence of this, existing regulations should be reviewed and/or supplemented when necessary.

To reduce peak levels near formaldehyde-emitting plants and to reduce background levels in densely populated areas, proposals for a reduction of emissions are made. It is suggested to examine the introduction of a general limitation of ambient air levels.

As an improvement of protective measures at the workplace it is recommended to monitor workplace levels by suitable measuring techniques, to develop methods of continuous measurement, to prepare special rules for the handling of formaldehyde, to observe the health of staff handling formaldehyde and to re-examine the MAK value on a scientific basis.

For the indoor environment, measures are recommended to ensure that the cumulative emission from the numerous products which may contribute to the indoor level of formaldehyde does not result in a surpassing of the guidance value of 0.1 ppm. This refers in particular to particle boards and in-situ foam products.

It is recommended to limit the use of formaldehyde-containing cleansing agents to a degree which covers only the absolutely unavoidable necessities, in particular within the private sphere.

To eliminate the presence of inacceptable formaldehyde concentrations in baby incubators, manufacturers are invited to develop equipment that can be disinfected thermally.

In respect of medicinal products, „articles of daily use" as defined by the Foods Act and other consumer goods it is proposed to apply, in a corresponding way, the regulations for cosmetics (a declaration in the labelling above 0.05 %; as a rule, inadmissible above 0.2 %).

It is recommended to label textiles which may liberate formaldehyde when worn.

In the sense of preventive protection of the consumer, there should be efforts towards a substitution of formaldehyde. Only such substitutes should be used which involve a lower risk.

Proposals for onward research are made so that open questions can be answered.

Kap. 16 Anhang

16.1 Grenzwertbestimmung für Formaldehyd in der Innenraumluft

16.2 Spanplatten — richtig verarbeitet

16.1 Grenzwertbestimmung für Formaldehyd in der Innenraumluft

1976 häuften sich im Kölner Raum nach dem Bezug von neuen Schulgebäuden die Klagen von Lehrern und Schülern über Augen- und Schleimhautreizungen. Die Beschwerden wurden nach ausführlichen Untersuchungen auf die Verunreinigung der Innenraumluft durch Formaldehyd zurückgeführt, das aus Spanplatten hergestellte Möbel und Deckenverkleidungen an die Luft abgaben.

Auf Wunsch des Bundesministers für Familie, Jugend und Gesundheit hatte das Bundesgesundheitsamt aus Sachverständigen eine Expertengruppe gebildet, die einen Bewertungsmaßstab für Formaldehyd-Konzentrationen in der Innenraumluft erarbeiten sollte. Er sollte sicherstellen, daß die freigesetzten Schadstoffmengen auch bei häufig wiederholten oder langen Einwirkungen nicht zu gesundheitlichen Risiken führen und auch bei besonders empfindlichen Bevölkerungsgruppen wie Säuglingen, Kindern oder Kranken keine Beeinträchtigungen erwarten lassen. Dabei war zu bedenken, daß

- Spuren von Formaldehyd auch im normalen Stoffwechsel des Menschen gebildet werden können,
- der Übergang von einer meist subjektiven Belästigung zu einer gesundheitlichen Gefährdung fließend ist,
- gegenwärtig noch keine allgemein gültigen Maßstäbe zur Festlegung derartiger Gefährdungsgrenzen bestehen.

Aufgrund von Erkenntnissen des In- und Auslandes wurde nach eingehenden Beratungen dem Bundesminister für Jugend, Familie und Gesundheit ein wissenschaftlich begründeter Grenzwert von 0,1 ppm für Formaldehyd in der Innenraumluft vorgeschlagen, der unter noch im einzelnen festzulegenden hygienisch einwandfreien raumklimatischen Bedingungen gelten soll.

Im wesentlichen basiert dieser Wert auf folgenden Überlegungen:

1. Bei Kindern und Erwachsenen konnte eine Zunahme der Ameisensäure-Ausscheidung im Urin als Zeichen einer Belastung des Stoffwechsels durch Formaldehyd zwar bei Konzentrationen von 0,5 ppm, dagegen noch nicht bei 0,1 ppm nachgewiesen werden. Untersuchungen im dazwischenliegenden Expositionsbereich liegen bisher nicht vor.
2. Die Geruchsschwelle für Formaldehyd wird von der Mehrzahl der Untersucher mit einem Wert angegeben, der etwa im Bereich von 0,1 ppm liegt.
3. Die Schwelle für Augenreizungen liegt ähnlich niedrig wie die Geruchsschwelle.
4. Verschiedentlich wurde über Normabweichungen im Hirnstrombild (EEG) bei einer Formaldehydexposition von etwa 0,04 ppm berichtet. Die Bedeutung dieser Befunde bedarf noch weiterer Prüfung. Es wird jedoch aus psycho-physiologischer Sicht größenordnungsmäßig eine Konzentration von 0,1 ppm Formaldehyd als zulässig angenommen.

Der Wert 0,1 ppm ist inzwischen auch von einer schwedischen Expertengruppe als Planungswert für künftige Neubauten empfohlen worden.

Die Empfehlung ist ein erster Zwischenschritt. Ein Abschlußbericht kann erst vorgelegt werden, wenn unter Einhaltung aller Randbedingungen weitere Untersuchungen und weitere Risikoabschätzungen durchgeführt worden sind.

Das Bundesgesundheitsamt und die Sachverständigen der Formaldehyd-Arbeitsgruppe erhoffen sich von diesen Untersuchungen auch Aufschluß über etwaige andere Schadstoffe in der Innenraumluft. Dabei ist insbesondere die Frage zu klären, ob und in welchem Maße auch Ausdünstungen aus Raumtextilien, Reinigungs-, Pflege- und Desinfektionsmitteln sowie Holzschutzmitteln zu unerwünschten gesundheitlichen Auswirkungen führen können.

H.Petri, H.L.Thron, J. Wegner

Aus: Bundesgesundheitsamt, Tätigkeitsbericht 1977

Anhang 16.2

Spanplatten — richtig verarbeitet Anforderungen der Formaldehyd-Richtlinie

Das Bundesgesundheitsamt hat im Jahre 1977 den Maximalwert zumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft auf 0,1 ppm*) festgelegt und die Einhaltung dieses Wertes empfohlen. Da harnstoffharz- und melaminharzverleimte Spanplatten in geringen Mengen Formaldehyd abgeben, was zu Raumluftkonzentrationen von über 0,1 ppm führen kann, hat der Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen die

„Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft"

ausgearbeitet.

Die Richtlinie wurde mittlerweile als technische Baubestimmung bauaufsichtlich eingeführt. Sie gilt damit als **anerkannte Regel der Technik.** Wer ihre Bestimmungen bei der Planung, Leitung oder Ausführung eines Baues oder eines sonstigen Bauvorhabens mißachtet, verstößt gegen die anerkannten Regeln der Technik und kann sich u.U. einer strafrechtlichen Verfolgung aussetzen.

Geltungsbereich der Richtlinie

Die Formaldehyd-Richtlinie regelt die Verwendung von Spanplatten im Bauwesen, einschließlich des Innenausbaus. **Sie schreibt vor, daß beim großflächigen Einsatz roher Spanplatten in Aufenthaltsräumen nur Platten der Emissionsklasse E 1 verwendet werden dürfen.**

Anmerkung

Unter „großflächig" wird z.B. die Bekleidung einer Wand-, Decken- oder Fußbodenfläche verstanden; nicht jedoch bereits ein schmaler Randstreifen, eine kleine Nischenauskleidung, u.ä.

Aufenthaltsräume im Sinne des Erlasses sind Räume, die zum vorübergehenden oder dauernden Aufenthalt von Menschen bestimmt sind oder die nach Lage und Größe für diesen Zweck benutzt werden können. Keine Aufenthaltsräume sind z.B. Flure, Treppenräume, Waschräume, Speisekammern, Abstellkammern, Aborte, Lagerräume, Trockenräume und Waschküchen, Scheunen, Stallungen, Garagen, ...

Obwohl die Richtlinie die Verwendung von Spanplatten im Möbelbau nicht reglementiert, empfiehlt es sich doch, die Anforderungen der Richtlinie auch hier zu beachten.

*) Die Konzentrationen von Formaldehyd werden in ppm = parts per million = Teile pro Million angegeben. 1 ppm Formaldehyd bedeutet, daß auf 1 Million Teile Luft 1 Teil Formaldehyd kommt. Das entspricht einer Menge von 1,248 mg Formaldehyd in 1 cbm Luft.

Drei Emissionsklassen
Kennzeichnung von rohen Spanplatten

Die Richtlinie unterscheidet drei sog. „Emissionsklassen":

Emissionsklasse	Emissionswerte in ppm
E 1	höchstens 0,1
E 2	über 0,1 bis 1,0
E 3	über 1,0 bis 2,3

Platten mit größeren Emissionswerten als 2,3 ppm sind unzulässig.

Die Emissionsklasse ist im allgemeinen auf einer Kante der betreffenden Spanplatte aufgedruckt. Sie muß außerdem auf dem Lieferschein vermerkt werden.

Wichtig:

Den E 1-Spanplatten sind alle phenolharz- und isocyanatverleimten Platten zuzurechnen, die kaum oder kein Formaldehyd abgeben. Auch spezielle formaldehydarme Harnstoff- und Melaminharze erreichen Werte der Emissionsklasse E 1.

Die bisher in Deutschland gefertigten V 20-Platten weisen überwiegend Emissionswerte zwischen 0,3 und 1,7 ppm auf.

Verwendungsvorschriften für Spanplatten im Bauwesen

1. **Spanplatten der Emissionsklasse E 1 dürfen uneingeschränkt eingesetzt werden.**
2. **Gehören die Spanplatten der Emissionsklasse E 2 oder E 3 an und sollen sie in Aufenthaltsräumen großflächig verwendet werden, sind sie zu beschichten oder zu bekleiden.**

   2.1 Der Umfang der **Beschichtungen** richtet sich nach der Emissionsklasse und der Größe der Rohspanplatte:

   — Bei Platten der Emissionsklasse E 2, die größer als 0,8 qm sind und dabei keine Kantenlänge unter 40 cm aufweisen, genügt es, nur die Oberflächen zu beschichten.

   — Bei E 2-Plattenzuschnitten unter 0,8 qm Fläche oder mit Kantenlängen unter 40 cm (Paneele, Kassetten!) sowie bei E 3-Platten in allen Formaten müssen sowohl die Oberflächen als auch die Schmalflächen beschichtet werden.

   2.2 **Bekleidungen** (Gipskartonplatten, Faserplatten, Profilbretter, Kunststoffolien, Teppichböden,...) sind an den Rändern der zu bekleidenden Fläche so anzuschließen, daß keine unzulässigen Mengen Formaldehyd in den Aufenthaltsraum gelangen können. Dabei können offene Fugen z.B. mit einer neutralen plastischen Dichtmasse verschlossen werden.

3. **Für Spanplatten mit durchbrochenen Oberflächen (z.B. Akustikplatten) dürfen nur Rohspanplatten der Emissionsklasse E 1 verwendet werden.**

Wichtig:

Bei gleicher Fläche ist die Formaldehydemission der Schmalflächen etwa 5x höher als die der Spanplattenoberfläche. Die Formaldehydabgabe von Spanplatten erhöht sich demnach wesentlich, wenn Plattenzuschnitte, im Verhältnis zur Oberfläche, eine relativ umfangreiche, unbeschichtete Kantenfläche aufweisen. In diesen Fällen

empfiehlt es sich, von vornherein Spanplatten mit niedriger Formaldehydabgabe zu verarbeiten. Das gleiche gilt, wenn die Mittelschicht der Platten durch umfangreichere Ausfräsungen, Bohrungen, usw. freigelegt wird.

Die Formaldehydabgabe verstärkt sich ebenfalls, wenn die Platten höheren Temperaturen und / oder höheren relativen Luftfeuchtigkeiten ausgesetzt sind. Dieser Effekt tritt insbesondere zu Beginn der Heizperiode auf.

Formaldehydmindernde Wirksamkeit verschiedener Beschichtungen

Die nachstehend aufgeführten Beschichtungen mindern die Formaldehydabgabe von E 2- oder E 3- Rohspanplatten soweit, daß sich in einem Normraum keine Formaldehydkonzentrationen über 0,1 ppm einstellen:

1) Werkmäßig aufgebrachtes, melaminharzgetränktes Papier mit einem Rohpapiergewicht von ≥ 70 g/m², das die an die Beschichtung gestellten Anforderungen nach DIN 68 765 erfüllt.
2) Werkmäßig aufgebrachte Grundierfolie mit einem Rohpapiergewicht von ≥ 120 g/m² und einer SH-Lack-Beschichtung mit einem Festkörpergehalt von etwa 25 % mit einer Auftragsmenge von ≥ 100 g/m² Fläche.
3) Polyesterlack mit einem Festkörpergehalt von etwa 95 % einschließlich Styrol und einer Auftragsmenge von ≥ 250 g/m² Fläche.
4) Zweikomponenten-Polyurethanlack mit einem Festkörpergehalt von etwa 85 % und einer Auftragsmenge von ≥ 300 g/m² Fläche.
5) Alkydharzlack (glänzend) mit einem Festkörpergehalt von etwa 65 % und einer Auftragsmenge von ≥ 230 g/m² Fläche.
6) Alkydharzhaltige Ölfarbe (halbmatt) mit einem Festkörpergehalt von etwa 70 % und einer Auftragsmenge von ≥ 230 g/m² Fläche.
7) Furniere mit Dicken nach DIN 4079 und Lackbeschichtung mit Auftragsmengen nach Tabelle 1.

Tabelle 1: Furnierte Spanplatten mit Lackbeschichtung

Furnierart	Lacksystem		
	NC	PU	UP
	g Festsubstanz/m² Fläche		
Nußbaum	≥ 58	≥30	
Macoré	≥ 34	≥30	
Eiche	≥ 52	≥30	
Kiefer	≥ 50	≥30	
Eiche*	≥ 40		≥35
Kiefer*	≥ 40		≥35

* Gilt nur für E2-Spanplatten

Erläuterungen zur Tabelle 1:
NC = Nitrocelluloselacke
PU = Polyurethanlacke (DD- und Kombinationslacke)
UP = ungesättigte Polyesterlacke

8) Falima-F, formaldehydbindende, weißpigmentierte, wäßrige Dispersionsbeschichtung, ca 200 g/m², durch Streich-, Spritz- oder Walzauftrag.

9) Falima-271, formaldehydbindende, farblose wäßrige Dispersionslösung, ca. 200 g/m², durch Streich-, Spritz- oder Walzauftrag.

10) dks-Platten (dekorative Schichtpreßstoffplatten gemäß DIN 16 926, Dekodur-Duropal-, Formica-Homapal-, Hornit-Trespa-, Perstorp-Resopal-Getalit), Mindestdicke 0,5 mm.

11) Kalle-Furnidur, weichmacherfreie Hart-PVC-Folie, Dicke 100 μ.

12) Hart-PVC-Folie, Weichmacheranteil 18 Prozent, Dicke 0,080 mm.

13) Dekorative Schichtstoffbahnen auf Basis ungesättigter Polyester, Dicke 0,500 mm.

14) Halbhart-PVC-Folie, Weichmacheranteil 16 Prozent, Dicke 0,180 mm.

Die Liste wird laufend ergänzt. Ihr Holzfachhändler kann Sie über die Eignung weiterer, hier nicht erwähnter Beschichtungen informieren.

Verlegeplatten der Emissionsklasse E 2 sind bei vollflächig schwimmender Verlegung und bei Verlegung auf Lagerhölzern zulässig, wenn eine geeignete Beschichtung oder Bekleidung auf der Oberseite aufgebracht ist (z.B. Polyäthylenfolie, Dicke $\geq$ 0,05 mm). Die Verwendung von Verlegeplatten der Emissionsklasse E 3 ist unzulässig.

Keine ausreichend formaldehydmindernde Wirkung ist dagegen bei wäßrigen Leimfarbenanstrichen und Kunststoff-Dispersionsanstrichen, bei Papiertapeten und bei Stofftapeten gegeben:

— Bei **Dispersionsfarben** (Wand- und Fassadenanstriche) sollte man einen Anstrich mit formaldehydbindender Zusatzwirkung einsetzen. Dieser Anstrich dichtet nicht nur mechanisch, sondern absorbiert den Formaldehyd auch auf chemischem Wege.

— Dem **Tapetenkleister** sollte ebenfalls ein formaldeydbindender Zusatz beigegeben werden.

— Bei sehr **dünnen Tapeten** und bei **Stofftapeten** empfiehlt es sich, die verwendeten Spanplatten zusätzlich mit einer Beschichtung abzudichten. (Anmerkung: PVC-, Venyl- und Metallfolien-Tapeten mindern die Formaldehydabgabe in ausreichendem Maße!).

Kennzeichnung und Verwendung von beschichteten Spanplatten im Bauwesen

Bei beschichteten Spanplatten sind drei Kennzeichnungen denkbar: **E 2-1, E 3-1** und **E 1 b.**

E 2-1 und **E 3-1** kennzeichnen werksmäßig beschichtete Spanplatten. Die erste Ziffer der Kennzeichnung steht für die Emissionsklasse der Trägerplatten. Die zweite Ziffer zeigt an, daß die Formaldehydabgabe der Trägerplatten durch die Beschichtung auf Werte der Emissionsklasse E 1 gemindert wird.

E 1b kennzeichnet dagegen Spanplatten, die erst nach dem Aufbringen der Beschichtung klassifiziert wurden.

Wichtig:

Bei E 3-1- und E 1b-Platten müssen die Schnittflächen von Zuschnitten auf jeden Fall geschlossen werden. Ebenso müssen die Schmalflächen von E 2-1-Zuschnitten abgedichtet werden, wenn diese kleiner als 0,8 qm sind oder eine Kantenlänge von unter 40 cm aufweisen. Zur Abdichtung der Kanten eignen sich die erwähnten Beschichtungen.

Weitere Verarbeitungshinweise

Bei der Verarbeitung von E 3-, teilweise auch E 2-Spanplatten im Bauwesen, insbesondere aber im **Möbelbau**, sollte speziell beachtet werden,

1. daß die **Schmalflächen** der Spanplatten nicht nur im sichtbaren Bereich verschlossen werden, sondern auch auf der Rückseite, im nicht sichtbaren oberen und unteren Bereich des Möbels sowie im Möbelinnern. Dabei wirkt eine Verklebung der Schmalflächen stärker abdichtend als die mechanische Befestigung mit Nut und Feder.
2. daß bisher unbeschichtet belassene oder nur einseitig beschichtete **Rückwände, Verkleidungen, Einlegeböden, Tischplatten,...** künftig eine zweiseitige Beschichtung erhalten oder aus formaldehydärmeren Spanplatten gefertigt werden.
3. daß **Spanplatten,** die aus optisch-dekorativen Gründen **im Rohzustand** verbleiben sollten, mit einem deckenden Klarlack versehen werden (Auftragsmengen: wie in Tabelle 1!).
4. daß ein Anstrich mit einer **Beiz-Lasurfarbe** keine ausreichend formaldehydmindernde Wirkung erzielt.
5. daß die formaldehydabdichtende Wirkung von **Lackbeschichtungen** unzureichend sein kann, wenn die Auftragsmenge zu niedrig oder die Aushärtung der Lacke unvollständig ist. (Empfehlung: Mindestens zwei- bis dreimal überstreichen, auch beim Aufbringen von Klarlacken auf Furnieroberflächen!)
6. daß manche **Nitrolacke** ebenfalls Formaldehyd abgeben. (Diese Formaldehydabgabe verringert sich aber sehr rasch und hat im Normalfall nach einigen Wochen keine Bedeutung mehr.)
7. daß **Stoffe und gewebeartige Materialien,** z.B. bei Polstermöbeln, die Formaldehydabgabe nicht mindern. (Empfehlung: Unter diesen Verkleidungen sollten nur beschichtete Spanplatten oder Rohspanplatten mit niedrigem Formaldehydabgabepotential verwendet werden.)
8. daß moderne Korpusmöbel häufig **funktionelle Ausnehmungen,** z.B. Bodenstiftlöcher, Griffmulden,... aufweisen, die nicht beschichtet sind und daher einen ungehinderten Formaldehydaustritt ermöglichen. (Empfehlung: Nichtgenutzte Ausnehmungen durch Deckkappen oder mit Hilfe von Kunststoffbändern verschließen. Griffmulden durch eine Lackierung abdecken.)

Ausarbeitung:
Bundesverband Deutscher Holzhandel e.V.
Postfach 1867, 6200 Wiesbaden
Telefon (0 61 21) 30 70 67 + 68

Literatur

Acheson, E.D., Barnes, H.R., Gardner, M.J., Osmond, C., Pannett, B. and Taylor, C.P., Formaldehyde in the British chemical industry, Lancet, I 1984 (1984) 611-616

Acheson, E.D., Cowdell, R.H., Rang, E.H., Nasal Cancer in England and Wales, Br. J. Ind. Med. 38 (1981) 218-224

Albert, R.E. Sellakumar, A.R., Laskin, S., Kuschner, M., Nelson, N. and Snyder, C.A., Gaseous formaldehyde and hydrogen chloride induction of nasal cancer in the rat, J. natl. Cancer Inst. Vol. 68 (1982) 597-602

Amt für Umweltschutz Stadt Köln, Luftuntersuchungen im Raum Köln 1975-1979, Köln 1979

Auerbach, C., M. Moutschen-Dahmen and J. Moutschen, Genetic and cytogenetical effects of formaldehyde and related compounds, Mutat. Res. 39 (1977) 317-362

Aurand, K., H. Hässelbarth, E. Lahmann, G. Müller, W. Niemitz (Hrsg.): Organische Verunreinigungen in der Umwelt, Berlin: E. Schmidt-Verlag (1978)

Aurand, K., B. Seifert, J. Wegner, Luftqualität in Innenräumen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - New York (1982)

Baer, R.L., D.L. Ramsey and E. Biondi, The most common contact allergens, Arch. Dermatol. 108 (1973) 74-78

Barnes, E.E. u. H.W. Speicher, The determination of formaldehyde in aer J. industr. Hyg. 24 (1942) 10

Bartnik, F. u. V. Zimmermann, Messung der cutanen Resorption von Formaldehyd in vivo an Ratten, unveröffentlichter Untersuchungsbericht (1983)

BASF Aktiengesellschaft, Mitteilung vom 19.5.1983 a

BASF Aktiengesellschaft, Mitteilung vom 23.11.1983 b

Baß, R., V. Glocklin, P. Grosdauoff, D. Heuschler, B. Kilbey, D. Müller, D. Neubert (Eds), Critical evaluation of mutagenicity tests, BGA-Schriften 3/84, MMV Medizin Verlag München, 1984

Benirschke, K., Garner, F.M. and Jones, T.C., Pathology of laboratory animals, Springer Verlag, New York, Heidelberg, Berlin 1978

Die Berufskrankheiten-Verordnung 1976, Ed. Wendland-Wolf-Mehrtens, Verlag E. Schmidt, Berlin 1977

BGA-Pressedienst 19/77, Bewertungsmaßstab für Formaldehyd in der Raumluft (1977)

BGA, Liste der vom Bundesgesundheitsamt geprüften und anerkannten Desinfektionsmittel und -verfahren, BGes Bl 25 (1982) 35-43

BGA, Formaldehyd in Inkubatoren, Ad-hoc-Kommission des Bundesgesundheitsamtes, BGes Bl 26 (1983) 54-55

Bille, H. und H. Petersen, Formaldehyd in der Textilausrüstung — Möglichkeiten einer formaldehydfreien oder formaldehydarmen Textilausrüstung, Melliand Textilberichte 2/75 (1976) 155

Bille, H., Formaldehyd in der Textilausrüstung — muß das sein? Melliand Textilberichte 62 (1981) 811

Blohm, S.G., New observations on Formalin as a contact allergen, Acta Derm. Vener. 41 (1961) 501

Boreiko, C.J., D.B. Couch and J.A. Swenberg, Mutagenic and carcinogenic effects of formaldehyde, Environ. Sci. Res., 25 (1982) 353-367

Breysse, P.A., Formaldehyde levels and accompanying symptoms associated with individuals residing in over 1 000 conventional and mobile homes in the State of Washington, In: B. Berglund et al., Eds.: Indoor Air, Vol. 3, Swedish Council for Building Research, Stockholm (1984)

Brockmann, H.E., Hung, C.Y. and De Serres, F.J., Potent mutagenicity of formaldehyde in a nucleotide excision repair deficient heterokaryon of Neurospora crassa, Environ. Mutagen., 3 (1981) 379-380

De Bruin, A., Biochemical toxicology of environmental agents, Elsevier, Amsterdam - New York (1976)

Brusick, D., D. Jagannath, B. Myhar and D. Stetka, The genetic activity of paraformaldehyde in the Ames assay, the L5178Y mouse lymphoma assay, the CHO SCE assay and in an in vitro CHO chromosome analysis, Environ. Mutagen. 2 (1980) 253

Brusick, D.J., Genetic and transforming activity of formaldehyde, In: Formaldehyde Toxicity (J.E. Gibson. ed.), Hemisphere. Washington D.C., 1983

Byrd, J.F. u. A.H. Phelps, Jr.: Odour and its Measurement in Stern, A.C.: „Air Pollution", Bd. II, p. 305-327, 2nd rev. ed., Academic Press, New York, London 1968

Casanova-Schmitz, M. and H.D'A. Heck, Metabolism of formaldehyde in the rat nasal mucosa in vivo, Toxicol. Appl. Pharmacol 70 (1983) 239-253

Casanova-Schmitz, M., T.B. Starr and H.D'A. Heck, Differetiation between Metabolic Incorporation and Covalent Binding in the Labeling of Macromolecules in the Rat Nasal Mucosa and Bone Marrow by Inhaled [^{14}C]- and [^{3}H]Formaldehyde, Toxicol. Appl. Pharmacol. 76 (1984) 26-44

Chanet, R. and R.C. von Borstel, Genetic effects of formaldehyde in yeast. III. Nuclear and cytoplasmic mutagenic effects, Mutat. Res., 62 (1979) 239-253

Chanet, R., C. Izard and E. Moustacchi, Genetic effects of formaldehyde in yeast. I. Influence of the growth stages on killing and recombination, Mutat. Res., 33 (1975) 179-186

Chanet, R., C. Izard and E. Moustacchi, Genetic effects of formaldehyde in yeast. II. Influence of ploidy and of mutations affecting radiosensitivity on its lethal effect, Mutat. Res., 35 (1976) 29-38

Chanet, R., N. Magana-Schwencke and E. Moustacchi, Genetic effects of formaldehyde in yeast. Current status and limitations of the radiation equivalence concept, Radiobiol. Equivalents Chem. Pollut., Proc. Advis. Group Meet (1980) 45-59

Chang, J.C.F., E.A. Gross, J.A. Swenberg and C.S. Barrow, Nasal cavity deposition, histopathology and cell proliferation after single or repeated formaldehyde exposures in B6C3F1-mice and F-344 rats, Toxicol. Appl. Pharmacol. 68 (1983) 161-176

CIIT / Battelle, Final report on a chronic inhalation toxicology study in rats and mice to formaldehyde. Mem. Labs. / Docket 10 922, Mikrofiche (1981)

CIIT Activities, Summary of final report on formaldehyde study, Volume 2, No. 3 (1982) 1, 9-10

Clark, J.B., The mutagenic action of various chemicals on Micrococcus aureus, Proc. Oklahoma Acad. Sci., 34 (1953) 114-118

Committee on Aldehydes, National Academy of Sciences, Formaldehyde and other aldehydes, National Academy of Sciences, Washington, D.C., 1981

Conner, E., D. Blake, T. Parmely, L. Burnett and T. King, Efficacy of various locally applied chemicals as contragestational agents in rats, Contraception 13 (1976) 571-582

CPSC, U.S. Consumer Product Safety Commission Status of Work on Formaldehyde Toxicity and Urea-Formaldehyde Foam Insultation, Memorandum, Washington D.C., 2. Nov. 1979

Cronin, E., Formalin Textile Dermatitis, Brit. J. Derm. 75 (1963) 267-273

Dalbey, W.E., Formaldehyde and tumors in hamster respiratory tract, Toxicology, 24 (1982) 9-14

Deimel, M., in Aurand, K. et al.: Organische Verunreinigungen in der Umwelt, Erfahrungen über Formaldehyd-Raumluft-Konzentrationen in Schulneubauten, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1978) 416-427

Deimel, M., Amt für Umweltschutz, persönliche Mitteilung (1978)

Delbrück, W.R., A. Kluge und U. Täuber, Wirkung von Methanol auf Mensch und Tier, DGKM-Forschungsbericht Hamburg (1982) 260-307

Deppe, H.-J., Emissionen von organischen Substanzen aus Spanplatten, In: Luftqualität in Innenräumen. Hrsg. K. Aurand, B. Seifert und J. Wegner, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart - New York, 1982, 91-128

Deppe, H.-J., unveröffentlichte Ergebnisse 1984

Deppe, H.-J., unveröffentlichte Ergebnisse 1984

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft, D. Henschler (Hrsg.), Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe, Bd. 1 Luftanalysen, Verlag Chemie, Weinheim 1982

DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft/Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe (Hrsg.), Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen, biologische Arbeitsstofftoleranzwerte, Mitteilung XX. Verlag Chemie, Weinheim 1984

Doolittle, D.J. and B.F. Butterworth, Assessment of chemically-induced DNA repair in rat tracheal epithelial cells, Carcinogenesis 5 (1984) 773-779

Ecetoc, Technical Report No. 2, The mutagenic and carcinogenic potential of formaldehyde, Brüssel (1981)

Ecetoc, Technical Report No. 6, Formaldehyde toxicology, Brüssel (1982)

Echardt, W., Formaldehyd als Konservierungsstoff für Kosmetika, Parfüm und Kosmet. 47 (1966) 295

Eckmann, A.D., K.A. Dally, C.P. Hanrahan, H.A. Anderson, Comparison of the chromotropic acid and modified pararosaniline methods for the determination of formaldehyde in air, Environ. International 8, No. 1-6 (1982) 159-166

Egle, J.L., Retention of inhaled formaldehyde, propionaldehyde and acrolein in the dog, Arch. Environ Health. Vol. 25 (1972) 119-124

Ehhalt, O.M., The atmospheric cycle of methane, Tellus XXVI (1974) 58-70

Einbrodt, H.J., D. Pragsnar und J. Erpenbeck, Der Formaldehyd- und Ameisensäurespiegel im Blut und Urin beim Menschen nach Formaldehydexposition, Zbl. Arbeitsmed. 26 (1976) 154-158

Einbrodt, W.J. und D. Pragsnar in Aurand, K. et al.: Organische Verunreinigungen in der Umwelt, Untersuchung über die Belastung des Menschen durch Formaldehyd in Schul- und Wohnräumen, Erich Schmidt Verlag, Berlin (1978) 428-435

Engelsberg, E., The mutagenic action of formaldehyde on bacteria, J. Bacteriol., 63 (1952) 1-11

Epstein, S.S., E. Arnold, J. Andrea, W. Bass and Y. Bishop, Detection of chemical mutagens by the dominant lethal assay in the mouse, Toxicology and Applied Pharmacology, 23 (1972) 288-325

ETB, Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen, Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft, Beuth Verlag, Berlin und Köln 1980

EWG: Council Directive 79/831/EEC of 18 September 1979 amending for the sixth time Directive 67/548/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions relating to the classification, packaging and labelling of dangerous substances. Annex V, Part
B: Toxicological Methods of Annex VIII (in preparation)

Fassett, D.W., in Patty, F.A.: „Industrial Hygiene and Toxicology", Band II, S. 1959, 2nd rev. ed., Interscience Publ. New York/London 1962

Fayerweather, W.E., S. Pell, J.R. Bender, Case Control Study of Cancer Deaths in Du Pont Workers with Potential Exposure to Formaldehyde, Formaldehyde toxicology 1982 update Washington, Nov. 1982

Federal Register: Food Additives Permitted for Direct Addition to Food for Human Consumption; Aspartame Vol 49 (1984), 6672-6682

Feinauer, D. und J. Schwemmer, Krebsgefahr durch Formaldehyd? Veröffentlichung der Lysoferm, Wiss. Abtlg., 2. A. Berlin 1981

Fischer, A.A., N.B. Kanof, E.M. Biondi, free Formaldehyd in textiles and paper, Arch. Derm.86 (1962) 753-756

Fleig, I., N. Petri, W.G. Stocker and A.M. Thiess, Cytogenetic analyses of blood lymphocytes of workers exposed to formaldehyde in formaldehyde manufacturing and processing, J. Occupat. Med., 24 (1982)1009-1012

Flick, K., Untersuchungen zur Ermittlung der Formaldehyd-Arbeitsplatzkonzentration bei der Herstellung von Spanplatten, Zbl. Arbeitsmed. 9 (1975) 257-263

Fontignie-Houbrechts, N., Genetic effects of formaldehyde in the mouse, Mutat. Res. 88 (1981) 109-114

Fontignie-Houbrechts, N., N. Moutschen-Dahmen, N. Degraeve and H. Gloor, Genetic effects in the mouse of formaldehyde in combination with adenosine and hydrogen peroxide, Mutat. Res. 104 (1982) 371-376

Friedlander, B.R., et al., J. Occupat. Med. 24 (1982) 605

Fushimi, K. and Y. Miyake, Contents of Formaldehyde in the Air Above the Surface of the Ocean, Journal of Geophysical Research 85 (1980) 7533-7536

Garry, V.F., R.A. Kreiger and J.K. Wiencke, The mutagenic and cytotoxic effects of formaldehyde in cultured human lymphocytes, Environ. Mutagenesis, 3 (1981) 341

Geisling, K.L., M.K. Tashima, J.R. Girman, R.R. Miksch, S.M. Rapaport, A passive sampling device for determining formaldehyde in indoor air, Environ. International 8 (1982) 153-158

Gocke, E., M.-T. King, K. Eckhardt and D. Wild Mutagenicity of cosmetics ingredients licensed by the European Communities, Mutat. Res., 90 (1981) 91-109

Gofmekler, V.A., Effect on embryonic development of benzene and formaldehyde in inhalation experiments, Hyg. Sanit. 33 (1968) 327-332

Gofmekler, V.A. and T. Bonashevskaya, Experimental studies of teratogenic properties of formaldehyde based on pathological investigations, Hyg. Sanit. 34 (1969) 266-268

Gofmekler, V.A., N.N. Pushkina and G.N. Klevtsova, Some biochemical aspects of the embryotropic effect of benzene and formaldehyde, Hyg. Sanit. 33 (1968) 112-116

Goh, K.-O. and R.V.M. Cestero, Chromosomal abnormalities in maintenance hemodialysis patients, J. Med. 10 (1979) 167-174

Goh, K.-O. and R.V.M. Cestero, Health Hazards of Formaldehyde. JAMA 247 (20) (1982) 2778

Goldmacher, V.S. and W.G. Thilly, Formaldehyde is mutagenic for cultured human cells, Mutat. Res. 116 (1983) 417-422

Goldmann, P., Flach, H.-D., Hey, W., Hochadel, H., Petri, N., Straßburger, K.U. and Thiess, A.M., Formaldehyd-Morbiditätsstudie, Zbl. Arbeitsmed. 32 (1982) 250-258

Grafstrom, R.C., A.J. Fornace, H. Autrup, J.F. Lecjner, C.C. Harris, Formaldehyde damage to DNA and inhibition of DNA repair in human bronchial cells, Sciene 220 (1983) 216-218

Grimm, H.-G., Hartung, M., Valentin, H., Wolf, J., Über das Vorkommen von Adenokarzinomen der Nasenhaupt- und Nasennebenhöhlen bei Holzarbeitern, Arbeitsmedizin, Sozialmedizin, Präventivmedizin, Sonderheft 4, 1984

Guderian, R., Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien, Abschlußbericht UFOPLAN-Nr. 107 07 008 des Umweltbundesamtes (1981)

Gupta, K.C., A.G. Ulsamer, P.W. Preuss, Formaldehyde in indoor air: Sources and toxicity, Environ. International 8, No. 1-6 (1982) 349-358

Halperin, W.E., M. Goodman, L. Stayner, L.J. Elliot, R.A. Keenlyside, and P.J. Landrigan, Nasal Cancer in a Worker Exposed to Formaldehyde, JAMA 249 (1983) 510-512

Harrington, J.M. and Shannon, H.S., Mortality Study of Pathologists and Medical Laboratory Technicians, Br. Med. J. 4 (1975) 329-332

Heck, H.d'A., Biochemical toxicology of inhaled formaldehyde, CIIT Activities 2,(1982a) 3-7

Heck, H.d'A., Reactions of formaldehyde in the rat nasal mucosa, Formaldehyde toxicology 1982 update, Washington, November 1982 (1982b)

Heck, H.d'A. and M. Cassanova-Schmitz, The relevance of disposition studies to the toxicology of formaldehyde, CIIT Activities 4 (5) (1984) 2-5

Heilman, B., Formaldehyde, Environ. Sci. Technol. 16 (1982) 543a-547a

Henschler, D., Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe, Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründungen von MAK-Werten, Bearbeitet von der Kommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 9. Lieferung; Verlag Chemie, Weinheim (1983)

Hoevding, G., Contact eczema due to formaldehyde in resin finshed textiles, Acta Derm. Venerol. 41 (1961) 194-200

Horton, A.W., W. Tye and K.L. Stemmer, Experimental carcinogenesis of the lung. Inhalation of gaseous formaldehyde or an aerosol of coal tar by C3H mice, J. Natl. Cancer Inst., 30 (1963) 31-40

Hsie, A.W., J.P. O'Neill, J.R. San Sebastian, D.B. Couch, P.A. Brimer, WnN.C. Sun, J.C. Fuscoe, N.L. Forbes, R. Machanoff, J.C. Riddle and M.H. Hsie, Quantitative mammalian cell genetic toxicology: study of the cytotoxicity and mutagenicity of seventy individual environmental agents related to energy technologies and three subfractions of a crude synthetic oil in the CHO/HGPRT system, In: Waters, M.D., Nesnow, S., Huisingh, J.L., Sandhu, S.S. and Claxaton, L. (eds.), Application of short-term bioassays in the fractionation and analysis of complex environmental mixtures, Plenum Press, New York (1978) 293-315

Hurni, H. and H. Ohder, Reproduction study with formaldehyde and hexamethylenetetramine in Beagle dogs, Fd. Cosmet. Toxicol. 11 (1973) 459-462

IARC (Int. Agency f. Res. on Cancer, Lyon): Formaldehyde, IARC Monographs 29 (1982) 346-389

IfBt (Inst. f. Bautechnik), Richtlinie über die Verwendung von Spanplatten hinsichtlich der Vermeidung unzumutbarer Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft, Hrsg. vom Ausschuß für Einheitliche Technische Baubestimmungen, Beuth Verlag, Berlin und Köln (1980)

Jacobs, H.B., Chemical Analyses of Air Pollutants, New York 1960

Jensen, O.E., Cancer risk from formaldehyde, Lancet (1980) 480

Jermini, C., A. Weber, E. Grandjean, Quantitative Bestimmung verschiedener Gasphasenkomponenten des Nebenstromrauches von Zigaretten in der Raumluft als Beitrag zum Problem des Passivrauchens, Int. Arch. Occup. Environ. Health 36 (1976) 169-181

Keefer, L.K. and P.P. Roller, N-Nitrosation by nitrite ion in neutral and basic medium, Sience 181 (1973) 1245-1247

Kerfoot, E.J. and T.F. Mooney, Formaldehyde and Paraformaldehyde Study in Funeral Homes, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 36 (1975) 533-537

Kerns, W.D., Hil. Pavkov, D.J. Donofrio, E.J. Gralla, J.A. Swenberg, Carcinogenicity of formaldehyde in rats and mice after long term inhalation exposure, Cancer Res. 43 (1983) 4382-4392

Kitchens, J.F., R.E. Casner, G.S. Edwards, W.E. Harward, and B.J. Macri, Investigation of selected potential environmental contaminants: Formaldehyde, EPA 560/2-76-009, Washington DC (1976)

Kligerman, A.D. et al., Cytogenetic analysis of lymphocytes from rats following formaldehyde inhalation, Toxicology Letters 21 (1984) 241-246

Klus, H. und H. Kuhn, Verteilung verschiedener Tabakrauchbestandteile auf Haupt- und Nebenstromrauch, Beitr. Tabakforsch. 11 (1982) 229-265

Knecht, U. und H.J. Woitowitz, Felduntersuchungen zur Belastung der Raumluft durch Formaldehyd in Kliniken und Instituten, Öff. Gesundh.-Wesen 41 (1979) 715-723

Kreiger, R.A. and V.F. Garry, Formaldehyde-induced cytotoxicity and sister-chromatid exchanges in human lymphocyte cultures, Mutat. Res. 120 (1983) 51-55

Krivanek, N.D., J.W. McAlack and N.C. Chromey, Mouse skin painting-initiation-promotion study with formaldehyde solutions-preliminary results, 22nd annual meeting of the Society of Toxicology Las Vegas, März 1983 (1983)

Kuhn, P. und H.U. Wanner, Verunreinigung der Raumluft durch Materialien, Soz. Präv. Med. 27 (1982) 260-261

Lahmann, E., Luftverunreinigungen durch den Kraftfahrzeugverkehr, Bundesgesundheitsblatt 12 (1969) 284-286

Lahmann, E., Betrachtung zu den durchgeführten Immissionsmessungen, In: Lufthygiene-meteorologische Modelluntersuchungen in der Region Untermain, Abschlußbericht, Regionale Planung Untermain, Frankfurt/M. (1977)

Lahmann, E. und K.E. Prescher, Luftverunreinigungen im Bereich von Verkehrsflughäfen, Forum StädteHygiene 30 (1979a) 248-251

Lahmann, E. und K.E. Prescher, Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen, Schriftenreihe Ver. WaBoLu, Heft 49 (1979b)

Lahmann, E. und K. Jander, Formaldehyd-Bestimmungen in Straßenluft, Gesundheits-Ing. 89 (1968) 18-21

Legator, M.S., Human exposure to formaldehyde monitored by several assays for mutagenesis in man., Toxicology Research Projects Directory, Vol. 5 (11) (1980) 1-109

Leichnitz, K., Prüfröhrchen Taschenbuch — Luftuntersuchungen und technische Gasanalyse mit Dräger-Röhrchen, Drägerwerk AG, Lübeck (1982)

Levine, R.J., A. Dragana, L.K. Shaw, R.D. Dal Corso, Mortality of Ontario Undertakers: A First Report, In: Formaldehyde: Toxicology, Epidemiology and Mechanisms, J.J. Clary et al. (Ed.'s), Marcel Dekker Inc., New York (1983)

Levy, S., S. Nocentini and C. Billardon, Induction of cytogenetic effects in human fibroblast cultures after exposure to formaldehyde or X-rays, Mutat. Res. 119 (1983) 309-317

Liebling, T., K.D. Rosenman, H. Pastides, R.G. Griffith and S. Lemeshow, Cancer mortality among workers exposed to formaldehyde, Am. J. Ind. Med. 5 (1984) 423-428

Lowe, O.C., et al., The Tropospheric Distribution of Formaldehyde, Bericht der KFA Jülich Nr., 1756 (1972)

Luftreinhalteplan Ludwigshafen-Frankenthal, Ministerium für Soziales, Gesundheit und Umwelt, Rheinland-Pfalz (1979-1984)

Mackay, D. and S. Paterson, Calculating fueacity, Env. Sc. Tech. 15 (1981) 1006

Magana-Schwencke, N., B. Ekert and E. Moustacchi, Biochemical analysis of damage induced in yeast by formaldehyde. I. Induction of single-strand breaks in DNA and their repair, Mutat. Res. 50 (1978) 181-193

Magana-Schwencke, N. and B. Ekert, Biochemical analysis of damage induced in yeast by formaldehyde. II. Induction of cross-links between DNA and protein, Mutat. Res. 51 (1978) 11-19

Magana-Schwencke, N. and E. Moustacchi, Biochemical analysis of damage induced in yeast by formaldehyde. III. Repair of induced cross-links between DNA and proteins in the wild-type and in excision-deficient strains, Mutat. Res. 70 (1980) 29-35

MAGS (Ministerium für Arbeit, Gesundheit und Soziales), Belästigung durch Formaldehyd in einer Textilgroßhandlung, Jahresbericht der Gewerbeaufsicht NRW 1982

Malorny, G., N. Rietbrock und M. Schneider, Die Oxydation des Formaldehyds zu Ameisensäure im Blut, ein Beitrag zum Stoffwechsel des Formaldehyds, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Path. Pharmak. 250 (1965) 419-436

Manna, G.K. and B.B. Parida, Formalininduced sex chromosome breakage in the spermatocyte cells of the grasshopper, Tristria pulvinata, J. Cytol. Genet. 1 (1967) 86-91

Mansfield, C.T., B.T. Hodge, R.B. Hege and W.C. Hamlin, Analysis of formaldehyde in tobacco smoke by high performance liquid chromatography, J. Chromatogr. Sci. 15 (1977) 301-302

Marcussen, P.V., Contact dermatitis due to Formaldehyde in textiles, 1934-1958, preliminary report, Acta Derm. Vener. 39 (1959) 348-356

Marcussen,P.V., Dermatitis caused by Formaldehyde resins in textiles, Dermatol. 125 (1962) 101-111

Marks, T.A., W.C. Worthy and R.E. Staples, Influence of formaldehyde and Sonacide (potentiated acid glutaraldehyde) on embryo and fetal development in mice, Teratology 22 (1980) 51-58

Marsh, G.M., Proportional mortality patterns among chemical plant workers exposed to formaldehyde, Br. J. Ind. Med. 39 (1982) 313-322

Marshall, T.C., F.F. Hahn, R.F. Wenderson, S.A. Silbaugh and R.K. Wolff, Subchronic inhalation exposure of guinea pigs to formaldehyde 22nd
annual meeting of the Society of Toxicology Las Vegas, März 1983 (1983)

Martin, C.N., A.C. McDermid and R.C. Garner, Testing of known carcinogens and noncarcinogens for their ability to induce unscheduled DNA synthesis in HeLa cells, Cancer Res. 38 (1978) 2621-2627

Marutzky, R., L. Mehlhorn, H.-A. May, Formaldehydemissionen beim Herstellungsprozeß von Holzspanplatten, Holz als Roh- und Werkstoff 38 (1980) 329-335

Marutzky, R., L. Mehlhorn und W. Menzel, Verminderung der Formaldehydemission aus Möbeln, Holz als Roh- und Werkstoff 39 (1981) 7-10

Marutzky, R., pers. Mitteilung v. 26.8.1984

Melekhina, V.P., Gig. i Sanit. 23, 10 (1958), zit. in Amer. industr. Hyg. Ass. J. 29 (1968) 505

Menrad, H. und H. König, Alkoholkraftstoffe, Wien, New York (1982)

Menzel, W., R. Marutzky, L. Mehlhorn, Formaldehyd-Meßmethoden, WKI-Bericht Nr. 13, Braunschweig 1981

Meyer, H.-D., G. Schlüter und J. Wegner, Formaldehyduntersuchungen in Inkubatoren nach der Desinfektion, Bundesgesundhbl. 25 (1982) 386-392

Minister of National Health and Welfare, CND, Toxicology of thermal insultation, Ottawa 1980

Moerman, D.G. and D.L. Baillie, Formaldehyde mutagenesis in the nematode Caenorhabditis elegans, Mutat. Res. 80 (1981) 273-279

Morgan, K.T., Formaldehyde and the mucociliary apparatus, Formaldehyde Toxicology 1982 Update, Washington, November 1982 (1982)

Morrill, E.E., Jr., Formaldehyde exposure from paper process solved by air sampling and current studies, Air Conditioning, Heating, Ventilating 58 (1961) 94

National Research Council, Formaldehyde and Other Aldehydes, National Academy Press, Washington (1981)

National Research Council, Indoor Pollutants, National Academy Press, Washington (1981)

Natarajan, A.T., F. Darroudi, C.J.M. Bussman, A.C. van Kesteren-van Leeuwen, Evaluation of the mutagenicity of formaldehyde in mammalian cytogenetic assays in vivo and in vitro, Mutat. Res. 122 (1983) 355-360

Neeley, W.B., The metabolic fate of formaldehyde-^{14}C intraperitoneally administered to the rat, Biochem. Pharmacol. 13 (1964) 1137-1142

Nelson, N., Inhalation carcinogenesis, Exotoxicol. Environ. Safety 1 (1977) 289-295

Newsome, J.R., V. Norman and C.H. Keith, Vapor phase analysis of tobacco smoke, Tobacco Science 9 (1965) 102-110

NINO, Nino AG, Nordhorn, Abluftrückführanlage mit thermischer Nachverbrennung bei der Textilveredelung, Abschlußbericht für das Umweltbundesamt, Nordhorn (1983)

NIOSH, Registry of toxic effects of chemical substances DHHS (NIOSH) Publication No. 81-116, Cincinnati (1980) mit zahlreichen weiteren Literaturzitaten

NIOSH, U.S. Dept. of Health and Human Services, Nat. Inst. f. Occup. Safety and Health: NIOSH Manual of Analytical Methods, Vol 1-7, Cincinnati, Ohio, 1977-1981

Nishioka, H., Lethal and mutagenic action of formaldehyde in Hcr± and Hcr∓ strains of Escherichia coli, Mutat. Res. 17 (1973) 261-265

Obe, G. and B. Beek, Mutagenic activity of aldehydes, Drug and Alcohol Dependence 4 (1979) 91-94

OECD Guidelines for Testing of Chemicals. OECD, Paris, 1981

Ohgke, H., Orientierende Messungen von Formalin-Konzentrationen in der Raumluft bei der Bettendesinfektion, Hyg. + Med. 6 (1981) 346-348

Paul, E., H. Kohler, J. Homanns und D. Bardtke, Verminderung der Geruchsbelästigung einer Leichtmetallgießerei durch Absorptionsverfahren mit biologischer Regeneration, Abschlußbericht UFOPLAN-Nr. 104 03 381 des Umweltbundesamtes, Stuttgart 1979

Peters, J. und G. Spicher, Raumdesinfektion durch Verdampfen von Formaldehyd, Hyg. und Med. 6 (1981) 337-344

Petri, H., H.L. Thron und J. Wegner, Grenzwertbestimmung für Formaldehyd in der Innenraumluft, BGA-Jahresbericht 1977 (1977) 160

Pharmazeutische Stoffliste, 4. Auflage, Ed. Arzneibüro der ABDA, Werbe- und Vertriebsgesellschaft Deutscher Apotheker m.b.H., Frankfurt (Main) 7

Poverenny, A.M., Y.A. Siomin, A.S. Saenko and B.T. Sinzinis, Possible mechanisms of lethal and mutagenic action of formaldehyde, Mutat. Res. 27 (1975) 123-126

Prescher, K.-E. und M. Schöndube, Die Bestimmung von Formaldehyd in Innen- und Außenluft mit Passivsammlern, Haustechnik-Bauphysik-Umwelttechnik-Gesundheits-Ingenieur 104 (1983) 198-200

Rader, J., Reizwirkungen von Formaldehyd in Präpariersälen: Analytische und experimentelle Untersuchungen, Inaugural-Dissertation, Julius-Maximilian-Universität Würzburg (1974)

Ragan, D.L. and C.J. Boreiko, Initiation of C3H/10T1/2 cell transformation by formaldehyde, Cancer Letters 13 (1981) 325-331

Report of the Federal Panel on Formaldehyde, Environ. Health Perspect. 43 (1982) 139-168

Richards, L.W. et al., Hydrogen peroxide and sulfur (IV) in Los Angeles Cloud Water, SCADDER Conference, Santa Monica, USA (1982)

Rieger, R. und A. Michaelis, Cytologische und stoffwechselphysiologische Untersuchungen am aktiven Meristem der Wurzelspitze von Vicia faba L. I. Der Einfluß der Unterwasser-Quellung der Samen auf die chromosomale Aberrationsrate, Chromosoma 9 (1958) 238-257

Rietbrock, N., Formaldehydoxydation bei der Ratte, Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Path. Pharmak. 251 (1965) 189-190

Roffael, E. et al., Verfahren zur Herstellung von Holzspanplatten mit niedrigem Formaldehydabgabepotential, Adhaesion 24 (1980) 92-94

Ross, W.E., D.R. McMillan and C.F. Ross, Comparison of DNA damage by methylmelamines and formaldehyde, J. Nat. Cancer Inst., 67 (1981) 217-221

Rothweiler, H., R. Knutti und Ch. Schlatter, Formaldehydbelastung von Wohnräumen durch Harnstoff-Formaldehyd-Isolierschäume, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. Bd. 74 (1983) 39-49

Spicher, G. und J. Peters, Resistenz mikrobieller Keime gegenüber Formaldehyd, Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B. 174 (1981) 133-150

Squire, R.A. and L.L. Cameron, An analysis of potential carcinogenic risk from formaldehyde, Regulatory Toxicology and Pharmacology 4 (1984) 107-129

SRI International, Chemical Economics Handbook 1983

Stamm, G. und E. Ulmann, Zur Bestimmung von Formaldehyd in Textilien nach japanischen Vorschriften, Textilveredelung 11 (1976) 435

Stat. Jhrb. der Bundesrepublik Deutschland, Wiesbaden, 1978, 1984

Stern, A.C. (Ed.), Air Pollution, 3rd edition, Vol. III, (Measuring, Monitoring, and Surveillance of Air Pollution), Academic Press, New York - San Francisco - London 1976

Stokinger, H.E. u. D.L. Coffin, Biologic effects of air pollutants, in Stern A.C.: Air pollution, Bd. I, S. 484, 2nd rev. ed., Academic Press, New York, London 1968

Stott, W.T. and P.G. Watanabe, Kinetic interaction of chemical mutagens with mouse sperm in vivo as it relates to animal mutagenic effects, Toxicology and Applied Pharmacology, 55 (1980) 411-416

Stratemann, K., W. Bredt, W. Herken and N. Rietbrock, The folate content as limiting factor for formate detoxication and methanol metabolism, Mitt. a.d. Inst. F. Tox. u. Pharm. Uni Würzburg, 1968

Stünzi, H. und E. Weiss, Allgemeine Pathologie, 7. Aufl., Verlag Paul Parey, Berlin und Hamburg (1982)

Suskov, I.I. and L.A. Sazonova, Cytogenetic effects of epoxy, phenol-formaldehyde and polyvinylchloride resins in man, Mutat. Res. 104 (1982) 137-140

Swenberg, J.A., C.S. Barrow, C.J. Boreiko, H.d'A. Heck, R.J. Levine, K.T. Morgan and T.B. Starr, Non-linear biological responses to formaldehyde and their implications for carcinogenic risk assessment, Carcinogenesis 4 (1983) 945-952

TA Luft, Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz vom 28.08.74, in der Fassung vom 23.02.83, Gemeinsames Ministerialblatt 34, Nr. 6, vom 28.02.1983

Tazima, Y., Chemical mutagenesis in the silkworm, in: F.J. de Seres, A. Hollaender (Eds.), Chemical Mutagens-Principles and Methods for their Detection, Vol. 6, Plenum Press. New York - London (1980) 203-258

Technischer Überwachungsverein Bayern e.V., Untersuchungen zur Gewinnung von Kriterien zur optimalen Abstimmung von Brennraum-Ölbrenner — Abgasanlage bei Heizungsanlagen, Abschlußbericht D 1-WU/Bri-Sch. vom 31.10.1975

Technischer Überwachungsverein Bayern e.V., Schadstoffauswurf an Großfeuerungsanlagen, Abschlußbericht UFOPLAN-Nr. 104 07 143 des Umweltbundesamtes, München 1980

Technischer Überwachungsverein Rheinland e.V., Systematische Erfassung emissionsrelevanter Anlagen in der Bundesrepublik Deutschland, Teilvorhaben 3.3, Abschlußbericht UFOPLAN-Nr. 104 04 108 des Umweltbundesamtes (1982)

Temcharoen, P. and W.G. Thilly, Toxic and mutagenic effects of formaldehyde in Salmonella typhimurium, Mutat. Res. 119 (1983) 89-93

Thiess, A.M., W. Hey und H. Zeller, Zur Toxikologie von Dichlorodimethyläther, Zbl. Arbeitsmed. 23 (1973) 97-102

Tola, S., S. Hernberg, Y. Collan, H. Linderborg and M.-L. Korkala, A case-control study of the etiology of nasal cancer in Finland, Int. Arch. Occup. Environ. Health 46 (1980) 79-85

Triebig, G., P. Trautner und E. Lutjen-Drecole, Untersuchung zur Abschätzung einer Formaldehydeinwirkung im Anatomischen Präpariersaal, Arbeitsmedizin Sozialmedizin Präventivmedizin 15 (11) (1980) 264-266

UBA (Umweltbundesamt), Bericht der Pilotstation Frankfurt (1983)

VDA (Verband der deutschen Automobilhersteller) Mitteilungen 11/83

VDI 2306 (Verein deutscher Ingenieure-Kommission Reinhaltung der Luft) Richtlinie VDI 2306 „Maximale Immissionskonzentrationen — Organische Verbindungen", Düsseldorf 1966

VDI 3462 (Verein deutscher Ingenieure-Kommission Reinhaltung der Luft) Richtlinie VDI 3462 „Auswurfbegrenzung - Holzbe- und -verarbeitung", Düsseldorf 1974

VDI 3484 (Verein deutscher Ingenieure-Kommission Reinhaltung der Luft) Richtlinie 3484, Blatt 1: „Messen gasförmiger Immissionen. Messen von Aldehyden. Bestimmen der Formaldehyd-Konzentration nach dem Sulfit-Pararosanilin-Verfahren", Düsseldorf, Januar 1979

VHI, Verband der Holzwerkstoffindustrie, Gießen, Mitteilung an das Umweltbundesamt vom 9.3.1984

Voronina, E.N., Study of the spectrum of mutations caused by formaldehyde in Escherichia coli K-12 3.0S0 in different periods of synchronized lagphase, Genetika 7 (1971) 117-125

Wagner, G. und G. Wezel, Art und Häufigkeit hautschädigender Berufsnoxen in Schleswig Holstein, Berufsdermatosen 14 (1966) 1-56

Wallenstein, G. und E. Rebohle, Sensibilisierungen durch Formaldehyd bei beruflicher inhalativer Exposition, Allergie u. Immunologie 22 (1976) 287-295

Walrath, J. and J.F. Fraumeni, Proportionate mortality among New York embalmers, in: Proceedings of the Third Annual CIIT Conference: Formaldehyde Toxicity, Hemisphere Publishing Corp., New York (1982)

Wanner, H.U. und M. Wirz, Hygienische Aspekte der Luftbefeuchtung in Klimaanlagen, Sozial-Präventivmedizin 19 (1974) 351-358

Ward, J.B., M.S. Legator, M.A. Pereira and L.W. Chang, Evaluation in man and animals of tests for the detection of population exposures to genotoxic chemicals, Environ. Sci. Res. Vol. 27, Iss. Short-term Bioassays Anal. Complex Environ. Mixtures 3 (1983) 461-484

Weber-Tschopp, A., T. Fischer and E. Grandjean, Objektive und subjektive physiologische Wirkungen des Passivrauchens, Int. Arch. Occupt. Environ. Health. 37 (1976) 277-288

Weber-Tschopp, A., T. Fischer and E. Grandjean, Reizwirkung des Formaldehyds auf den Menschen, Int. Arch. Occupt, Environ. Hlth. 39 (1977) 218-219

Weber A., Passivrauchen, in: Aurand, K. et al., Luftqualität in Innenräumen, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart (1982), S. 19

Wegner, J., Bundesgesundheitsamt, unveröffentlichte Messung 1982a

Wegner, J., Bundesgesundheitsamt, unveröffentlichte Messung 1982b

Wegner, J., Untersuchungen des natürlichen Luftwechsels in ausgeführten Wohnungen, die mit sehr fugendichten Fenstern ausgestattet sind, Gesundheits-Ingenieur 104 (1983) 1-5

Williams, T.R., R.J. Levine, P.B. Blunden and M.C. Battigelli, The Effects of Occupational Exposure on the Respiratory Health of West Virginia Morticians, in: Formaldehyde Toxicity. Ed. by J.E. Gibson, Hemisphere Publishing Corp., New York (1983)

Wirth, W., G. Hecht und Chr. Gloxhuber, Toxikologie-Fibel, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1971)

Wong, O., An epidemiologic mortality study of a cohort of chemical workers potenially exposed to formaldehyde, with a discussion on SMR and PMR, in: Proceedings of the Third Annual CIIT Conference: Formaldehyde Toxicity, Hemisphere Publishing Corp., New York (1982)

WKI (Fraunhofer-Institut für Holzforschung) Ermittlung von Emissionen und Immissionen von Anlagen zur Herstellung von Holzspanplatten, Abschlußbericht an den Niedersächsischen Sozialminister, Braunschweig 1978

WKI (Fraunhofer-Institut für Holzforschung) Kurzmitteilung 13/82, Braunschweig 1982

Zasukhina, G.D. and W.P. Marinina, Mutations of the western equine encephalomyelitis virus (WEE) induced by chemical mutagens, Genetika 3 (1967) 166-168

Zollinger, H., 12 Jahre Formaldehydforschung, — Fallstudie eines Hochschulforschungsprojektes —, Textilveredlung 12 (1) (1977) 3-9

Druck: Bonner Universitäts-Buchdruckerei, 5300 Bonn
Alleinvertrieb: Verlag Dr. Hans Heger, Postfach 20 08 21, Herderstraße 56, 5300 Bonn 2, Telefon (02 28) 36 35 51
ISSN 0722-8333